ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

Du 17 février 1889

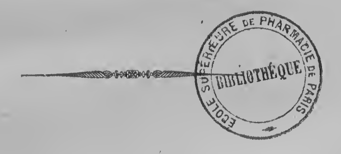
(Section de Physique, Chimie et Toxicologie)

DENSITÉS DE VAPEUR
LEURS VARIATIONS

PAR

G. PATEIN

Docteur ès-sciences physiques
Docteur en Médecine, Lauréat de la Faculté de Paris
Pharmacien en Chef de l'hôpital Lariboisière



PARIS
IMPRIMERIE DES ÉCOLES
HENRI JOUVE
23, RUE RACINE, 23

1889

ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

Du 17 février 1889

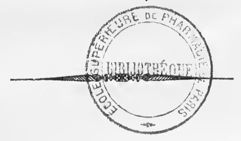
(Section de Physique, Chimie et Toxicologie)

DENSITÉS DE VAPEUR
LEURS VARIATIONS

PAR

G. PATEIN

Docteur ès-sciences physiques
Docteur en Médecine, Lauréat de la Faculté de Paris
Pharmacien en Chef de l'hôpital Lariboisière



PARIS
IMPRIMERIE DES ÉCOLES
HENRI JOUVE
23, RUE RACINE, 23

1889

Juges du concours :

MM. RICHE, *Président.*
JUNGFLEISCH.
MOISSAN.
LE ROUX.
BOUCHARDAT.
SCHLAGDENHAUFFEN.
QUESNEVILLE.

Juges suppléants :

MM. PRUNIER.
BOURGOIN.
VILLIERS-MORIAME.
CHASTAING.

Secrétaire :

M. MADOULÉ.

Candidats :

MM. BÉHAL.
GAUTIER.
LAFONT.
LEIDIÉ.
OUVRARD.
PATEIN.
KLOBB.

DENSITÉS DE VAPEURS

LEURS VARIATIONS

INTRODUCTION

La matière se présente à nous sous trois états : *solide*, *liquide* et *gazeux*. A l'*état solide*, la forme et le volume sont constants, autrement dit les molécules demeurent à des distances sensiblement fixes et dans des directions à peu près invariables ; elles ne peuvent éprouver que des mouvements d'ensemble, ou des vibrations intérieures, en oscillant autour d'une position d'équilibre. Il s'en suit qu'il y a dans les solides des vides intérieurs ; que certaines actions attractives tendent à rapprocher les molécules, tandis que des forces répulsives tendent à les éloigner et empêchent le rapprochement de devenir complet. A l'*état liquide*, le volume demeure encore constant, mais la forme peut varier de toutes les façons ; les molécules restent donc encore à des distances fixes, mais leur disposition relative se modifie sous les influences les plus légères. Trois genres de mouvements peuvent se produire : mouvements vibratoires comme dans les solides, mouvement de roulement sans déplacement de centre de gravité ; enfin mouvement de translation. Ces phénomènes s'expliquent encore par l'existence de forces attractives et ré-

pulsives. A l'*état gazeux*, il n'y a plus de constance de forme, ou de volume ; les molécules n'ont plus dans leur écartement d'autres limites que les parois des vases qui les contiennent et sur lesquelles elles exercent leur pression ; les forces répulsives sont devenues prépondérantes, les forces attractives insensibles. Les molécules sont soumises à trois sortes de mouvements : mouvements de vibration, produits soit par la chaleur, soit par les chocs ; mouvements de rotation, produits sous l'influence des chocs; mouvements de translation qui les entraînent en ligne droite jusqu'à la rencontre d'une paroi ou d'une autre molécule.

Une même substance peut souvent prendre les trois états, mais le passage de l'un à l'autre ne se fait pas toujours d'une façon brusque ou tranchée et la matière semble passer par des états intermédiaires, l'état pâteux par exemple. Ces changements se font sous l'influence de la chaleur ; celle-ci, agissant sur un corps solide par exemple, augmente la vitesse vibratoire des molécules qui tendent à s'écarter et le corps se dilate ; chauffe-t-on davantage, la cohésion est profondément modifiée sans être encore détruite, les molécules ne sont plus enchaînées les unes aux autres et le corps prend l'état liquide ; quand l'élévation de température est devenue suffisante, la cohésion est détruite, les molécules ne sont plus soumises qu'aux forces répulsives : l'état gazeux est constitué. La substance que nous avons chauffée a acquis des propriétés nouvelles; elle n'était pas compressible ou l'était fort peu à l'état solide, elle l'est devenue ; elle avait un coefficient de dilatation qui lui était propre, elle en a un nouveau qui lui

est commun avec tous les composés qui ont ce même état gazeux, pris dans les mêmes conditions ; maintenant elle est soumise à des lois générales qui caractérisent cet état, les écarts de ces lois diminuant à mesure que la matière s'approche davantage du *gaz parfait*, c'est-à-dire suffisamment éloigné de son point de liquéfaction. Ces lois sont au nombre de deux :

1° *Loi de Mariotte*. A une même température les volumes occupés par une masse gazeuse sont en raison inverse des pressions qu'elle supporte.

2° *Loi de Gay-Lussac*. Tous les gaz ont le même coefficient de dilatation.

Certes ces lois présentent des écarts sur lesquels nous reviendrons, mais leur caractère général n'en subsiste pas moins, et l'on aura toujours le droit de s'en servir pourvu qu'on se place dans les conditions où elles sont rigoureuses.

Une même substance, avons-nous dit, peut prendre les trois états ; lorsqu'elle prend l'état gazeux, on lui donne le nom de vapeur et nous verrons qu'il y a identité entre les vapeurs et les gaz ; or ceux-ci ont sous le même volume, dans les mêmes conditions de température et de pression, le même nombre de molécules et le rapport des densités des divers gaz est celui des poids d'une molécule de chacun d'eux.

Nous reviendrons sur ces lois appliquées aux vapeurs dans le cours de ce travail qui sera divisé en cinq chapitres ; dans le premier nous résumerons les propriétés générales des vapeurs au point de vue physique et au point de vue chimique ; dans le second nous exposerons

les différents procédés qui ont servi à déterminer les densités des vapeurs non saturées ; le troisième sera un court aperçu des propriétés des vapeurs saturées; le quatrième sera l'histoire des principales variations observées dans les densités de vapeur ; le dernier sera consacré à quelques considérations sur ces variations.

CHAPITRE I

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES VAPEURS

Nous venons de dire que l'on a donné le nom de vapeur au *produit gazeux résultant de la transformation d'un liquide*, inversement on peut condenser cette vapeur et produire sa *liquéfaction*. Mais de ce que la vapeur a pris l'état gazeux, doit-on admettre qu'elle est devenue un véritable gaz, autrement dit les vapeurs se comportent-elles comme les gaz ? On sait que *les gaz sont soumis aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac ;* si donc les vapeurs sont identiques aux gaz, *elles doivent également obéir à ces lois ;* or l'expérience prouve que dans certains cas elles leur obéissent et que dans d'autres elles ne leur obéissent pas du tout. Prenons en effet deux tubes barométriques, l'un T, dont la chambre barométrique sera absolument vide, l'autre T' dans laquelle nous aurons introduit *quelques gouttes d'éther qui se volatiliseront complètement*, nous verrons alors le niveau du mercure baisser dans ce tube et, si nous désignons par H la pression atmosphérique, par h la hauteur du mercure dans le tube, nous aurons renfermé ainsi un certain volume de vapeur d'éther à une pression égale à H-h ; supposons que ce tube plonge dans une cuvette profonde comme celle qu'employait Mariotte pour vérifier sa loi aux pressions inférieures à la pression atmosphérique et soulevons le tube de manière que la vapeur occupe un

volume double, nous pourrons alors constater que la pression est devenue moitié moindre; c'est-à-dire que dans le cas actuel la vapeur se comporte comme un gaz. Mais recommençons l'expérience en mettant une quantité d'éther beaucoup plus forte; une partie seulement se réduira en vapeur et il restera une partie de liquide non vaporisée; et si à présent nous élevons ou abaissons ce tube T′ dans la cuvette profonde, le mercure qui avait subi une dépression au commencement de l'expérience ne changera pas de niveau; lorsqu'on élèvera le tube, une nouvelle quantité de liquide se réduira en vapeur, par suite de l'accroissement de volume de la chambre barométrique; quand on enfoncera le tube au contraire, une partie de la vapeur prendra l'état liquide mais le niveau du mercure restera constant, c'est-à-dire que la *pression restera constante*; la vapeur ne se comporte donc plus ici comme un gaz et l'on peut dire : *que les vapeurs se comportent comme des gaz, c'est-à-dire suivent les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, toutes les fois qu'elles ne sont pas en contact avec leur liquide; qu'elles n'obéissent plus à ces lois, c'est-à-dire ne se comportent pas comme les gaz dans le cas contraire.* On dit dans ce dernier cas que la vapeur est *saturée*, et on donne le nom de *tension maximum* ou *force élastique maximum* à la dépression qu'elle fait subir au mercure du tube barométrique où elle s'est produite. Ces tensions ont été mesurées dans les différents cas par Gay-Lussac, Dalton, Dulong et Arago, Regnault, etc. Dalton avait même cru pouvoir énoncer la loi suivante qui porte son nom : *à égale distance de leur point d'ébullition, les vapeurs des différents liquides ont la même tension maximum.* Cette loi n'est qu'empirique, et inexacte

dans la plupart des cas comme il était facile de le prévoir, mais elle est à peu près exacte pour *les liquides appartenan à une même série organique*, par exemple les acides de la série grasse ; on peut du reste considérer comme un corollaire de cette loi, celle qui régit les points d'ébullition des composés homologues.

Mélange des gaz et des vapeurs. — En étudiant ce qui se passe quand on verse un liquide dans une enceinte limitée contenant un gaz, Dalton vit *que tout se passait comme dans le vide,* c'est-à-dire que la vapeur atteignait son maximum de tension, mais *que le phénomène se produisait moins rapidement*. Gay-Lussac arriva aux mêmes conclusions et formula la loi suivante qui porte son nom : *Dans un mélange de gaz et de vapeur dont le volume est ramené au volume primitif du gaz, la pression finale est égale à la somme de la tension du gaz et de la tension maximum de la vapeur à cette température.* Regnault vit, par la suite, qu'en réalité la tension de vapeur dans le gaz est un peu plus faible que dans le vide, ce qu'il attribue à la condensation de la vapeur qui se fait à la surface des appareils.

Mélange des vapeurs. — Quand on mélange deux vapeurs non saturées n'ayant aucune action chimique l'une sur l'autre, en vertu de la *diffusion* chacune occupe bientôt tout l'espace offert à son expansion, et l'expérience montre que *la force élastique du mélange est toujours égale à la somme des forces élastiques des gaz mélangés, rapportés chacun au volume total, conformément à la loi de Mariotte.* Ce qui nous permet de formuler le corollaire : *Dans un mélange de plusieurs gaz ou vapeurs non saturées, la pression exercée*

par chacun d'eux est la même que s'il occupait seul le volume total.

Si cependant les vapeurs appartiennent à des liquides solubles les uns dans les autres, la force élastique du mélange est toujours inférieure à celle de chacun des liquides isolés, les particules de ces vapeurs étant évidemment soumises à des actions réciproques qui diminuent la force expansive du mélange gazeux. Si les liquides ne sont pas miscibles, la loi énoncée plus haut, loi de Dalton, sans être absolument rigoureuse, l'est assez pour permettre la méthode de diffusion dans certaines déterminations de vapeurs anormales.

Nous n'aurions qu'à répéter pour la loi de Gay-Lussac appliquée aux vapeurs, ce que nous venons de dire de la loi de Mariotte ; on peut admettre que *pour des accroissements égaux de température, les vapeurs se dilatent de la même quantité.* Nous aurons évidemment dans le cours de ce travail l'occasion de signaler des exceptions et écarts remarquables; mais nous verrons que dans ces cas la chaleur a produit des actions complexes ; la chaleur spécifique de la vapeur ou la quantité de chaleur qu'on a fournie à l'unité de cette vapeur pour que sa température s'élevât de 1° a produit un travail de *dilatation*, un travail de *vibration extramoléculaire* (élévation de température propre), un travail de vibration intramoléculaire(mouvement des éléments de la molécule). Les anomalies de la loi de Gay-Lussac apparaîtront dès que l'un de ces modes l'emportera sur l'autre, le mouvement intramoléculaire, par exemple aboutissant à une rupture de la molécule, comme dans le bromhydrate d'amylène qui se partagera en acide brom-

hydrique et amylène. On pourra du reste constater dans ces cas des variations correspondantes dans la chaleur spécifique.

En somme la chaleur, en thèse générale, agissant sur un corps produit trois effets :

1° La température de ce corps passe de t à T et l'on a :

$$Q = C\,(T - t)$$

2° La chaleur surmonte les résistances intérieures, produit des dilatations, des changements d'état; et l'on a pour la somme des travaux accomplis ; $\int R\, dV$ en désignant par R les résistances intérieures, et par dV la variation de volume, ce qui équivaut à une quantité de chaleur.

$$q' = \frac{1}{425}\int R dV = \frac{1}{425}\,\Delta,$$

Δ représentant le travail particulaire.

3° La chaleur peut produire un travail extérieur, soulever un piston, etc., et la quantité de chaleur capable de fournir le travail nécessaire pour que le corps passe du volume V' au volume V'' sera :

$$q'' = \frac{1}{425}\int_{V'}^{V''} p dV$$

d'où l'on a :

$$Q = q + q' + q'' = C\,(T - t) + \frac{1}{425}\left[\Delta + \int_{V'}^{V''} p.dV\right]$$

S'il n'y a pas de travail extérieur de produit q'' disparaît ; et dans le cas des gaz la chaleur spécifique, somme de $q + q'$ (l'échauffement n'étant accompagné que d'un travail intérieur) sera plus élevée sous pression constante qu'à

volume constant et la différence sera égale à la chaleur absorbée par le travail de dilatation. La dilatation est sensiblement la même pour tous les gaz, le travail intérieur est donc très faible, nul pour les gaz parfaits et l'on aura :

$$Q = C(T - t) + \frac{1}{425} p (V'' - V')$$

et pour la chaleur spécifique :

$$C = \frac{Q}{T - t} - \frac{\frac{1}{425} p (V'' - V')}{T - t}$$

équation qui montre que des variations brusques ou notables pour une différence faible de température, correspondent à des variations de la quantité de chaleur Q et par conséquent à l'existence de phénomènes concomitants sur lesquels nous ne préjugeons rien en ce moment, mais que nous devons nous attendre à trouver dans la suite.

Étude chimique des vapeurs. — Quand les vapeurs mélangées exercent une action chimique les unes sur les autres cette action se manifeste à une certaine température et l'affinité se trouve satisfaite ; la chaleur avait communiqué à chacune des vapeurs un ensemble de mouvements qui disparaissent au moment de la combinaison se transformant en chaleur, lumière, électricité, etc. Ces combinaisons sont soumises à des lois.

1° *Loi de Proust. — Les corps se combinent suivant des proportions fixes*. Cela résulte des expériences de Wenzel, Richter, Proust, Dalton, Wollaston et enfin de Stas.

2° *Loi de Dalton. — Quand deux corps se combinent en plusieurs proportions, le poids de l'un d'eux restant constant, les poids de*

l'autre varient suivant des rapports numériques très simples.

3° *Lois de Gay-Lussac.* — En 1805, Gay-Lussac et A Humbolt, démontrèrent que deux volumes d'hydrogène se combinent exactement avec un volume d'oxygène; généralisant cette observation Gay-Lussac fit voir en 1809 que la même simplicité de rapport existe non seulement entre les volumes des composants, mais encore entre la somme des volumes de gaz qui entrent en combinaison et le volume qu'occupe la combinaison elle-même à l'état gazeux.

Ainsi 2 volumes d'hydrogène s'unissent à 1 volume d'oxygène pour former 2 volumes de vapeur d'eau; 2 volumes d'azote à 1 volume d'oxygène pour donner 2 volumes de protoxyde d'azote; 1 volume de chlore à 1 volume d'hydrogène pour donner 2 volumes d'acide chlorhydrique. *Les gaz se combinent donc en proportions volumétriques définies et simples, et il y a un rapport simple entre les volumes des composants et celui du composé. Lorsque les combinaisons se font à volumes égaux*, le produit de la combinaison occupe un volume égal à la somme des volumes composants *et il n'y a pas contraction; lorsque les combinaisons se font à volumes inégaux*, le volume du produit est plus petit, *il y a contraction.*

Après la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène on se trouve en présence d'une vapeur composée; mais celle-ci se comportera comme un gaz simple si on la considère à un état suffisamment éloigné de son point de liquéfaction. Si, cependant, nous élevons suffisamment la température, un nouveau phénomène apparaît; une décomposition de l'eau s'opère en hydrogène et oxygène et ces

deux gaz se recombineront dès que la température sera abaissée : c'est la dissociation étudiée par Sainte-Claire Deville, Debray, etc. Pour l'eau elle se fait à la température du rouge blanc, pour d'autres corps elle se fera à une température beaucoup plus basse : nous aurons l'occasion de revenir sur ce sujet.

Dalton expliquait le fait des proportions définies et des proportions multiples, en considérant la matière comme formée d'atomes ayant une étendue réelle et un poids constant ; les corps simples ne renferment qu'une espèce d'atomes, les corps composés sont formés par la juxtaposition d'atomes d'espèces différentes. Si, en effet, la combinaison résulte de la juxtaposition d'atomes de poids invariable et s'unissant toujours dans le même rapport pour former un composé donné, dans celui-ci les éléments seront unis suivant des rapports invariables qui exprimeront précisément les poids relatifs des atomes ; dans le cas où les corps pourront s'unir en plusieurs proportions, celles-ci représenteront le poids de plusieurs atomes. Les poids relatifs suivant lesquels les corps se combinent sont donc pour Dalton des *poids atomiques* qu'il rapporte au poids de l'hydrogène dans les composés hydrogénés. Davy rejette l'hypothèse des atomes et donne aux poids atomiques le nom de *nombres proportionnels*, Wollaston les appelle *équivalents*. C'est alors que Gay-Lussac donne les lois qu'on peut traduire ainsi :

1 volume de H + 1 volume de Cl = 2 volume H Cl
1 gramme de H + 35, 5 gram. de Cl = 36,5 gram. H Cl

Un volume de chlore pèse donc 35,5 fois plus que le même volume d'hydrogène : la *densité des gaz est donc pro-*

portionnelle à leurs poids atomiques ou à un multiple de ces poids.

Avogadro analysant la loi de Gay-Lussac dit que la molécule d'oxygène est sécable : puisque deux volumes de vapeur d'eau contiennent deux volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène, un volume de vapeur d'eau doit contenir un volume d'H et un demi volume d'O. De même trois volumes d'H et 1 volume d'Azote se combinent en donnant deux volumes d'AzH^3 ; un volume d'AzH^3 contient donc, 1 1/2 volume d'H et 1/2 vol d'Az. L'oxygène, l'azote, l'hydrogène contiennent donc sous le même volume, le même nombre de molécules intégrantes composées de deux molécules élémentaires.

Ampère reprit et développa cette conception d'Avogadro. Mais cette loi fut par la suite mal interprétée car on la formulait ainsi : les gaz renferment sous le même volume un même nombre d'atomes. Ce fut Cannizzaro qui la remit en honneur.

D'après Berzelius (1813), si les poids atomiques sont les poids relatifs de volumes égaux, ils se confondent avec les densités, en prenant l'hydrogène comme unité de mesure ; et le chimiste suédois, se basant sur la conception de Dalton d'une part, sur celle de Gay-Lussac d'autre part, considérait certains corps comme formés d'atomes groupés deux à deux. Aucun composé ne renfermait d'après lui moins de deux atomes ; mais l'idée de *molécule* lui échappait complètement.

M. Dumas montre (1827 et 1832) par ses travaux sur les densités qu'il ne faut pas confondre volume et atome ; que si les poids atomiques doivent être proportionnels aux

densités, celle du mercure est deux fois trop faible ; que celles du soufre et du phosphore sont, la première, trois fois plus forte, et la deuxième deux fois plus forte que l'indique la théorie.

Mitscherlich confirme ces résultats en 1833, en y ajoutant la densité de vapeur de l'arsenic qu'il trouve deux fois trop forte. En vérité, si les résultats de Dumas et de Mitscherlich au lieu de donner des résultats deux fois, trois fois trop forts, une fois trop faibles, avaient donné des poids 2 fois 1/5, 3 fois 2/7, etc.. trop forts, par exemple, c'est-à-dire n'avaient pas été des multiples exacts des poids atomiques, les idées sur la constitution des gaz eussent été profondément modifiées ; mais ces densités sont un multiple exact des poids atomiques : ce résultat implique évidemment l'idée de molécule à 2, 3 atomes.

Gmelin (1843) revient aux équivalents de Wollaston en conservant les rapports de grandeur de Berzélius, et les formules des corps sont représentées tantôt comme contenant deux volumes : HO, HS, etc., tantôt comme en contenant quatre, HCl, AzH^3, etc. Gerhart interprète, la loi de Gay-Lussac et l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère sur les molécules intégrantes contenues en égale quantité dans le même volume gazeux. Il prend comme unité la molécule d'eau qui contient trois atomes : deux d'H et un d'O ; il compare toutes les formules organiques à l'eau, prise sous deux volumes de vapeur.

La notion d'*Atome*, la plus petite masse capable d'entrer dans une combinaison, et la notion de *molécule*, la plus petite quantité qui puisse exister à l'état libre se dégage donc des idées de Gerhardt.

Densité de vapeur. — L'hypothèse d'Avogadro reprise par Ampère se formule ainsi : les gaz renferment un même nombre de molécules sous le même volume dans les mêmes conditions de température et de pression; leurs poids moléculaires sont donc proportionnels à leurs densités gazeuses ; il faut rapporter ce poids moléculaire à une unité. On a pris l'hydrogène dont le poids atomique est 1 et le poids moléculaire 2 ; par conséquent pour avoir le poids moléculaire d'un corps, il faut diviser sa densité de vapeur, par rapport à l'air, par celle de l'hydrogène et multiplier le résultat par 2 ; On peut encore prendre la densité par rapport à l'hydrogène, ce qui revient à multiplier par 14,44 la densité par rapport à l'air et multiplier le résultat par 2 : ou enfin multiplier par 28,88 la densité de vapeur du composé prise par rapport à l'air. Dulong et Petit en 1819 démontrent que, pour les corps simples, le produit du poids atomique par la chaleur spécifique est un nombre constant : cela veut dire que les atomes de tous les corps simples ont la même chaleur spécifique. Cette loi de Dulong et Petit souffre quelques exceptions, mais ces exceptions ne sont qu'apparentes. Pour déterminer le poids atomique d'un corps il suffit donc de connaître sa chaleur spécifique. Soit c la chaleur spécifique, x le poids atomique et C la constante on aura

$$x = \frac{C}{c}$$

Nous avons vu que les densités de vapeur du mercure, du phosphore, du soufre, et de l'arsenic déterminées par Dumas et Mitcherlich ne concordaient pas avec les poids

atomiques tirés de leurs réactions chimiques mais étaient des sous-multiples ou des multiples exacts de ces poids atomiques. Mais l'ozone et le soufre dont la densité indique une constitution plus que diatomique deviennent, l'ozone diatomique à 250° le soufre hexatomique à 1000° : il y a donc dissociation. M. Wurtz s'est demandé si des températures beaucoup plus élevées ne changeraient pas par dissociation l'atomicité du phosphore, de l'arsenic ; le mercure qui présente une densité deux fois trop faible a probablement subi une dissociation au moment de sa volatilisation comme cela a lieu pour certains corps composés comme le chlorhydrate d'ammoniaque et le calomel.

Pour les corps composés tels que le perchlorure de phosphore, l'hydrate de chloral etc... dont les densités de vapeur semblent infirmer l'hypothèse d'Avogadro il y a pour M. Deville une véritable dissociation à la température à laquelle on prend la densité; cette dernière devient par suite deux fois trop faible.

Pour l'acide acétique dont M. Bineau a étudié la densité de vapeur à toute température on voit que cette densité n'est stable qu'au-dessus de 230°; au-dessous elle croît à mesure que la température s'abaisse.

Nous avons appris à déterminer le poids moléculaire et le poids atomique; rappelons, pour celui-ci une loi qui peut dans certains cas, rendre de grands services, c'est la loi de Mitcherlich qui peut s'énoncer ainsi : *Les corps composés d'un nombre égal d'atomes, disposés de la même manière, cristallisent sous des formes identiques ou presque identiques.*

Résumons brièvement, en terminant, les relations qui existent entre la densité et la formule des composés orga-

niques. On sait que toutes les formules correspondent à 4 *volumes de vapeur* quand on fait $o = 8$ et à 2 *volumes* si l'on fait $o = 16$. Soit par exemple l'acide acétique, les rapports qui existent entre les quantités de carbone, d'hydrogène et d'oxygène dont il est formé conduisent à la formule CHO ou un de ses multiples pour son *équivalent ;* prenons comme unité le volume répondant à H^2O^2 ; celui-ci est formé de deux volumes d'oxygène et quatre d'hydrogène, le tout condensé en quatre volumes, c'est-à-dire que le volume occupé par un équivalent d'eau réduit en vapeur est le même que celui qu'occuperaient quatre équivalents d'oxygène et l'on est convenu de rapporter toutes les formules des équivalents à une valeur telle, que si un de ces équivalents était réduit en vapeur, il occuperait le même volume que quatre équivalents d'oxygène dans les mêmes conditions ; en appliquant cette règle à l'acide acétique on aurait pour son équivalent $C^4H^4O^4$.

Il est préférable de substituer à l'équivalent le *poids moléculaire* rapporté à la molécule d'eau H^2O dans laquelle $O = 16$. Le volume occupé par cette molécule réduite en vapeur sera le même que le volume occupé par 32 grammes d'oxygène ou 2 grammes d'hydrogène, c'est-à-dire par 32 grammes divisés par le poids du litre d'oxygène; ce volume est 22 litres 32. C'est celui qu'occupe une molécule quelconque; or la densité de l'hydrogène étant 14,44 fois plus faible que celle de l'air, l'on obtiendra la *densité théorique* D de la vapeur d'un corps dont le poids moléculaire est P par la formule

$$D = \frac{P}{28,88}$$

Cette densité théorique doit toujours concorder avec la densité trouvée par l'expérience. Supposons néanmoins qu'on trouve une densité moitié moindre pour un corps dont le poids moléculaire, bien déterminé est P, cela veut dire que ce poids moléculaire est devenu deux fois plus faible, ou le volume qu'occupait sa vapeur deux fois plus fort, c'est-à-dire qu'il s'est dissocié en deux molécules: on dit alors que sa vapeur occupe 8 volumes si l'on fait O=8 et 4 volumes si l'on fait O=16.

CHAPITRE II

DÉTERMINATION DES DENSITÉS DE VAPEUR

La densité d'une vapeur est le rapport qui existe entre le poids d'un certain volume de cette vapeur, et le poids d'un égal volume d'air dans les mêmes conditions de température et de pression. En réalité la température et la pression ont une certaine influence sur la densité des vapeurs, et pour définir celle-ci rigoureusement il faut les supposer dans des conditions telles qu'elles se comportent comme un gaz parfait, obéissant à la loi de Mariotte et à la loi de Gay-Lussac, c'est-à-dire à une distance suffisante de leur point de liquéfaction. Soit alors P, le poids d'un certain volume de vapeur V à t° sous la pression H ; le poids P′ du même volume d'air dans les mêmes conditions sera :

$$P' = \frac{V \times . \ 1.293 \times H}{760.(1+\alpha t)}$$

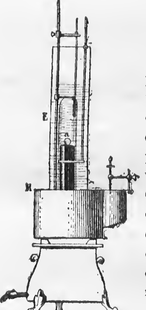
$$\text{d'où} \quad D = \frac{P}{P'} = \frac{P \times 760.(1+\alpha t)}{V \times 1.293 \times H};$$

pour connaître la densité D il faudra donc déterminer P, V, t et H, c'est le but que se proposent les différentes méthodes indiquées.

La densité ainsi obtenue ne peut évidemment se rapporter aux vapeurs saturées, et il nous faudra pour celles-

ci employer des méthodes différentes : Nous leur consacrerons un chapitre spécial à cause de leur importance au point de vue physique, et tout ce que nous dirons dans le présent chapitre s'appliquera aux vapeurs non saturées qui sont les seules intéressant le chimiste :

PROCÉDÉ DE GAY-LUSSAC (fig. 1).— Le procédé de Gay-Lussac est employé pour les liquides les plus volatils. Une marmite en fonte M est disposée sur un fourneau et contient du mercure pur et sec, ainsi qu'une large éprouvette graduée fermée à la partie supérieure qui est maintenue verticale : le mercure doit l'emplir complètement; une petite ampoule de verre mince a été pesée, remplie *exactement* du liquide dont on veut prendre la densité de vapeur et pesée de nouveau après avoir été scellée à la lampe ; la différence de poids p indique le poids du liquide introduit; on introduit alors cette ampoule dans l'éprouvette à mercure qu'on entoure d'un manchon E contenant de l'eau dont le niveau dépasse le sommet de l'éprouvette graduée, et dont la température est donnée par un thermomètre ; cette température est rendue aussi uniforme que possible à l'aide d'un agitateur. Dès qu'on chauffe la marmite, la chaleur se communique au mercure de l'éprouvette et bientôt l'ampoule crève, la vapeur se forme et le niveau du mercure baisse ;



on continue de chauffer jusqu'à ce que le liquide soit complètement vaporisé et que la vapeur ne soit plus saturée. A cet instant on note rapidement la température t; le volume occupé par la vapeur est connu, puisque le tube est gradué, et si nous désignons par V le volume de cet espace à 0°, par K le coefficient de dilatation du verre, il sera à t^0 égal à $V(1+Kt)$; quant à la pression, elle est égale à la pression atmosphérique H diminuée de la hauteur du mercure dans l'éprouvette; en désignant par h cette hauteur observée à t^0, par Δ le coefficient de dilatation absolue du mercure, elle sera, ramenée à zéro, égale à $H - \frac{h}{1+\Delta t}$; enfin le poids de la vapeur est p, c'est-à-dire le poids du liquide contenu dans l'ampoule; on a donc pour établir le poids p' du même volume d'air à la même température et à la même pression :

$$p' = V(1+Kt) \times 1.293 \times \frac{H - \frac{h}{1+\Delta t}}{760} \times \frac{1}{1+\alpha t}$$

or on sait que $D = \frac{p}{p'}$

Donc :

$$D = \frac{p \times (1+\alpha t) \times 760}{V(1+\alpha t) \times 1.293 \times \left(H - \frac{h}{1+\Delta t}\right)}$$

Ce procédé présente plusieurs inconvénients;

1° Il est presque impossible de purger complètement d'air et de vapeur d'eau le mercure de la cloche.

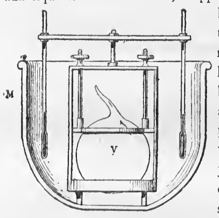
2° La température n'est ni uniforme ni stationnaire, le

mercure en contact immédiat avec la chaudière étant à un degré plus élevé que l'eau du manchon.

3° Le coefficient de dilatation du verre de l'éprouvette n'est pas exactement connu.

4° La détermination de la pression est elle-même très-difficile, à cause des erreurs dues à la réfraction provenant de la forme cylindrique du manchon et de l'eau qu'il contient.

Procédé de Dumas (fig. 2). — Ce procédé s'applique aux liquides moins volatils; l'appareil se compose d'un ballon V de 500 centimètres cubes environ, muni d'un col effilé à la lampe; on pèse ce ballon dans l'air, on a ainsi exactement le poids apparent π du verre qui le forme. On y introduit alors une certaine quantité de la substance dont on veut déterminer la densité de vapeur et on le porte dans une marmite M contenant de l'eau ou de l'huile, et qu'on chauffe à l'aide d'un foyer ; la substance se réduit bientôt en vapeur et chasse l'air ; on continue de chauffer jusqu'à ce qu'il ne reste plus du tout de liquide, c'est-à-dire que tout se soit transformé en vapeur, ce qu'on reconnaît à la cessation du jet qui sortait du ballon qu'on ferme alors à la lampe et notant la température t qui est donnée par un thermomètre plongé dans



le bain marie et la pression atmosphérique H donnée par un baromètre voisin; cette pression est celle de la vapeur enfermée dans le ballon; on connaît donc la température et la pression de la vapeur; il faudra maintenant déterminer son poids, puis son volume pour calculer le poids de même volume d'air. A cet effet on reporte le ballon dans la balance et on obtient un nouveau poids π' qui est égal au premier π augmenté du poids de la vapeur p, diminué du poids de l'air déplacé, c'est-à-dire du poids d'un égal volume d'air à la température t' à laquelle on a opéré la pesée.

$$\pi' = \pi + p - V_0(1 + Kt') \times 1.293 \times \frac{H - \frac{3}{8}f}{(1 + \alpha t')760}$$

en désignant par V_0 le volume du ballon à 0°, par K son coefficient de dilatation et par f la tension de la vapeur d'eau contenue dans l'air. Pour connaître le volume V_0, on peut opérer de deux façons; soit remplir le ballon de mercure ou d'eau qu'on versera ensuite dans une éprouvette graduée, soit, ce qui est mieux, agir par les pesées. Pour cela on casse la pointe du col sous l'eau ; celle-ci s'y précipite et remplit entièrement le ballon ; on pèse de nouveau celui-ci et le nouveau poids π'' est égal au poids apparent du verre π, plus le poids de l'eau P, moins le poids de l'air déplacé ;

$$\pi'' = \pi + V_0(1 + Kt')\left[\frac{1}{1+\Delta} - \frac{1{,}293 \times \left(H - \frac{3}{8}f\right)}{(1 + \alpha t').760}\right]$$

en remplaçant P par sa valeur en volume.

$$V_0(1+Kt')\frac{1}{1+\Delta}$$

Δ étant le coefficient de dilatation de l'eau ; cette équation permet donc de calculer V_0 et le poids d'air p' qui l'emplit ou qu'il déplace. Connaissant V_0 la détermination de

$$D=\frac{p}{p'}$$

devient facile ; la formule finale sera :

$$D=\frac{p}{p'}=\frac{p(1+\alpha t)760}{V_0(1+Kt)\times 1.293\times\left(H-\frac{3}{8}f\right)}$$

dans laquelle on n'aura qu'à remplacer p et V_0 par leurs valeurs.

La principale difficulté de ce procédé consiste à saisir le moment convenable pour la fermeture du ballon, cette fermeture se fait au moment où cesse le jet de vapeur, mais il faut pour cela que la chaleur du foyer ne subisse aucun affaiblissement ; car si à un moment donné celle-ci venait à se ralentir, l'ébullition du liquide cessant, on ne verrait plus de jet de vapeur et l'on fermerait le ballon trop tôt ; si cet abaissement se faisait quand le liquide est déjà vaporisé, la vapeur en se contractant produirait un vide immédiatement comblé par de l'air : on serait averti de ce dernier accident au moment où l'on casse la pointe du ballon sous l'eau ; celui-ci ne s'emplirait pas complètement, et l'espace occupé par l'air pourrait être déterminé, ce qui permettrait de calculer son poids et de le déduire de celui de la vapeur.

Le procédé de Dumas est plus général que celui de

Gay-Lussac, et c'est le seul qu'on puisse employer quand le liquide sur lequel on opère n'entre en ébullition qu'à 150°; quand le liquide est homogène et inaltérable à l'ébullition, les résultats obtenus par les deux procédés sont identiques, mais si le liquide est complexe, les résultats sont bien différents. Dans la méthode de Gay-Lussac le liquide est complètement vaporisé, et comme il n'y a aucune perte de vapeur, celle-ci représente les deux substances à l'état de mélange; c'est donc en réalité la densité de vapeur de ce mélange qu'on obtient ; dans la méthode de Dumas au contraire, le liquide est dénaturé, ses proportions changées et il contient nécessairement une proportion plus forte du liquide le moins volatil.

Méthode de M. Hoffmann. — L'appareil dont se sert Hoffmann est le même que celui de Gay-Lussac dont il ne diffère que par quelques modifications heureuses. L'éprouvette est plus haute; elle a environ un mètre et porte deux divisions, l'une en centimètres cubes, l'autre en millimètres, et est entourée d'un manchon de verre disposé de manière à permettre d'y faire passer un courant de vapeur soit d'eau, soit d'alcool amylique, soit d'aniline, soit de tout autre liquide à point d'ébullition constant; cette vapeur arrive par la partie supérieure du manchon et sort par la partie inférieure ; la hauteur de l'éprouvette amène une diminution notable de la pression et par suite un abaissement considérable du point d'ébullition. Les liquides sur lesquels on veut opérer sont enfermés dans des ampoules en verre bouchées à l'émeri qui s'ouvrent généralement d'elles-mêmes, une fois introduites dans l'éprouvette.

Quand le liquide est complètement vaporisé et que la colonne de mercure a atteint une position invariable, on note le volume apparent V occupé par la vapeur, la température T du manchon, la hauteur h réduite à zéro de la colonne de mercure soulevée dans l'éprouvette et la pression barométrique H réduite à zéro ; le volume V, qui est compté sur une échelle graduée à zéro est en réalité, à T

$$V_T = \frac{V(1+KT)(H-h)}{(1+\alpha T)\,760};$$

$V_T \times 1{,}293$ représente le poids d'un volume d'air égal à celui de la vapeur et pris dans les mêmes conditions ; la densité cherchée sera donc :

$$\frac{V_T \times 1.293}{P}$$

en désignant par P le poids du liquide qui s'est réduit en vapeur. Ce procédé présente des avantages dans le cas de vapeur facile à décomposer.

M. Bruhl a modifié cet appareil et le mode opératoire ; le vide barométrique peut atteindre le volume de 190 centimètres cubes et la quantité de matière être très petite ; à l'aide de ce simple artifice M. Bruhl a pu déterminer la densité de vapeur de corps bouillant au-dessus de 250° en se servant de vapeur d'eau ; l'auteur du reste préfère l'emploi de l'eau dont la chaleur latente de vaporisation très considérable permet de maintenir une température constante dans le manchon.

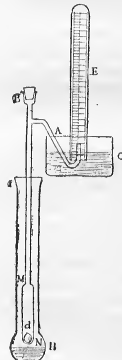
1re Méthode de Victor Meyer. — Cette méthode permet d'opérer à des températures très élevées et avec quelques centigrammes de matière. L'appareil se compose d'une large ampoule fermée à une de ses extrémités et présen-

tant à l'autre un tube recourbé en U. L'ampoule est emplie d'un liquide non volatil, inattaquable par la plupart des vapeurs, puis on y introduit la substance dont on veut prendre la densité de vapeur; le volume de la vapeur sera calculé au moyen du poids du liquide déplacé par la tension de cette vapeur à l'intérieur de l'ampoule. Tel est le principe, qu'avaient du reste déjà appliqué Hoffmann et Wertheim. Watts avait déjà publié auparavant un long mémoire sur l'application du principe de déplacement à la détermination de la densité de vapeur.

Le liquide non volatil dont se sert Victor Meyer au lieu de mercure est l'alliage de Wood (Bi, Pb, Sn, Cd), qui fond à 70°. Supposons que l'appareil de Meyer soit rempli de cet alliage à 100° et qu'une petite quantité de substance ait été introduite dans l'ampoule, si on le porte à 444° dans un bain de soufre la substance se vaporisera et par la tension de la vapeur formée une petite quantité d'alliage est rejetée hors de l'appareil; cette quantité dépend : 1° de la dilatation du métal de l'alliage de 100° à 444°; 2° du volume occupé par la vapeur de la substance introduite; si l'on a déterminé une fois pour toutes le volume occupé par un gramme d'alliage, par suite de la dilatation entre 100° et 444° de l'alliage chauffé dans des vases en verre entièrement remplis à 100°, et qu'on ait déterminé également la densité du métal à 444°, on trouvera la densité de la substance dès qu'on connaîtra le poids de celle-ci, le poids de la quantité totale de métal employé, le poids de métal écoulé, la pression et la température qui est toujours 444°. Les résultats obtenus par Meyer furent des plus satisfaisants.

Plus tard, MM. C. Goldschmied et C. Giamician remplacèrent, comme l'avait déjà fait Hoffmann, l'alliage de Wood par le mercure pour les corps dont le point d'ébullition est situé au-dessous de 300°. M. Frerichs a décrit également un appareil basé sur ce principe.

Enfin avant de décrire la nouvelle méthode de Meyer nous rappellerons les études de Naumann sur les phénomènes qui se passent quand on soumet à la distillation en présence de l'eau un corps insoluble dans ce liquide ; les liquides non miscibles entre eux passent à la distillation dans un rapport proportionnel à leur point d'ébulition. Si l'on admet que la tension d'un mélange de ces vapeurs est égale à la somme des tensions de chacune d'elles, il suffira d'analyser les liquides distillés à une température donnée sous une pression connue. La force élastique de la vapeur d'eau est connue pour cette température ; on en déduit la force élastique de l'autre vapeur dans les mêmes conditions physiques et par suite le poids de la vapeur étrangère mélangée et sa densité. Monsieur Hartmann critique ce mode opératoire qu'il a généralement trouvé peu pratique.



2e Méthode de V. Meyer (fig. 3). — L'appareil se compose d'un ballon M N terminé par un long col, muni d'un tube de dégagement qui se rend

à une éprouvette graduée E remplie d'eau. La méthode est basée sur le fait que le volume de la vapeur produite déplace un volume d'air égal. On commence par porter le ballon à une température suffisante et on y fait tomber une ampoule d exactement remplie du liquide étudié et contenant un poids p de ce liquide. On rebouche aussitôt le ballon et l'on recueille dans l'éprouvette graduée l'air déplacé par la vapeur formée. Or le poids de la vapeur est celui du liquide p et on a :

$$p = V \times 1.293 \times D$$

En désignant par D la densité de la vapeur cherchée, par V son volume à zéro sous 760 millimètres. Mais le volume d'air déplacé est V′ à la température de t° et sous la pression H-F en désignant par H la pression atmosphérique au moment de l'expérience et par F la force élastique de la vapeur d'eau à la température t° on a donc :

$$V = \frac{V'' (H - F)}{760 (1 + \alpha t)};$$

donc
$$p = \frac{V' (H - F) \times 1.293 \times D}{760 (1 + \alpha t)}$$

d'où
$$D = \frac{p \times 760 \times (1 + \alpha t)}{V' (H - F) \times 1,293}$$

La quantité de substance doit être telle que la vapeur à la température de l'expérience n'occupe pas plus de la moitié du volume du réservoir. L'appareil a été séché avec soin et placé dans un manchon en verre H contenant un liquide en ébullition ; la température de celle-ci doit-être constante mais n'a pas besoin d'être connue généralement.

Lorsque la température ne varie plus, on fait passer l'ampoule d dans le réservoir et on replace le bouchon B en ne recueillant pas les quelques bulles d'air que celui-ci avait chassées ; on engage alors l'extrémité du tube A dans le mesureur E et quand le dégagement cesse on enlève celui-ci et on l'immerge complètement pendant un certain temps dans une cuve à eau à t°, et, faisant coïncider les niveaux intérieur et extérieur on lit le volume gazeux V'. Dans les expériences de grande précision il faut tenir compte du frottement gazeux et de la pression finale supportée par le gaz du réservoir de la part de l'eau de la cuve. Celle-ci est fort petite, si le tube de dégagement plonge fort peu dans la cuve.

Appareils de Crafts et Meyer pour les densités de vapeur a haute température. — Victor Meyer a cherché à étendre sa méthode aux plus hautes températures qu'on puisse obtenir avec un four Perrot ; le ballon MN est alors construit en porcelaine de Bayeux. Crafts et Meyer ont été amenés à faire certaines expériences pour lesquelles ils ont donné à l'appareil une forme plus parfaite ; l'introduction de la matière dans le réservoir se fait sans ouvrir l'appareil, grâce à l'élasticité d'un caoutchouc ; les lectures se font sans qu'on ait besoin de séparer le réservoir du mesureur. Enfin Monsieur Crafts a modifié l'appareil de Meyer de façon à mesurer, non pas absolument la densité des gaz, mais leur dilatation à haute température.

Ces auteurs ont contrôlé le fonctionnement de leur appareil en déterminant des densités connues ; l'eau même, dont la vapeur est plus légère que l'air donne de bons

résultats ; pour les températures élevées un certain nombre de poids moléculaires étaient en discussion ; quand il était nécessaire de déterminer avec précision la température atteinte, on chauffait un bloc de métal de la même façon que l'appareil et on le plongeait ensuite dans un calorimètre. Le réservoir était rempli d'air ou d'azote suivant les cas. On a objecté aux déterminations de MM. Meyer, sur lesquelles nous reviendrons du reste, qu'à ces températures élevées la densité de l'azote et de l'oxygène qui remplissent l'appareil, était elle-même inconnue et qu'elle pouvait même diminuer par le fait d'une décomposition de O^2 en $O + O$; pour répondre à cette objection ils prirent la densité du mercure dont la molécule monoatomique ne peut pas, d'après la même théorie, subir de décomposition et ils trouvèrent 6,86 à 440° et 6,81 à 1567°, la théorie exigerait 6,91 ; Ils prirent en outre la densité de l'oxygène en décomposant de l'oxyde d'argent qu'ils introduisirent dans le cylindre : ils trouvèrent 1,06 à 1392° et 1,04 à 1567 ; la densité théorique serait 1,05.

Méthode de H. Sainte-Claire Deville et Troost. — Le verre commençant à se ramollir vers 450°, le procédé Dumas n'est plus applicable ; MM. Sainte-Claire Deville et Troost l'ont remplacé par la porcelaine de Bayeux avec laquelle on fait des ballons de 300 centimètres cubes environ dont le col a 110 millimètres de long sur 4 de diamètre intérieur ; le col peut-être fermé exactement par un petit cône de porcelaine qui est seulement posé sur l'orifice pendant l'expérience, de manière à ne pas empêcher la sortie des vapeurs. L'étuve où l'on chauffe le ballon est formée d'une bouteille de fer analogue à celle qui sert au transport

du mercure, qu'on a coupée à sa partie supérieure perpendiculairement à son axe et munie d'un rebord sur lequel s'applique une plaque de tole de 3 à 4 millimètres d'épaisseur maintenue en place par des vis de pression et percée à son centre d'un trou de 1 à 2 centimètres de diamètre ; la bouteille porte de plus à sa partie supérieure un tube de fer destiné à condenser les vapeurs du bain qu'on y fait bouillir et à les faire couler soit en dehors soit en dedans après leur condensation. Le ballon se trouve ainsi maintenu à une température fixe 350° pour un bain de mercure, 440° pour le soufre, 860° pour le cadmium et 1040° pour le zinc. Pour opérer on tare le ballon muni de son bouchon avec un autre tout semblable et hermétiquement fermé ; on y introduit ensuite la substance à vaporiser et on le place dans l'étuve, de façon que son col ne dépasse le trou central du couvercle que d'un ou deux centimètres, ce qui empêche la condensation de la vapeur ; on porte lentement le bain à l'ébullition qu'on maintient environ 20 minutes, puis on ferme le ballon en fondant le bouchon de porcelaine avec le chalumeau, on laisse refroidir, on enlève le ballon, on nettoie sa surface extérieure ; on le sèche et on le pèse : soit P le poids ; on plonge alors son col dans l'eau bouillie et on le coupe ; quand l'eau a pénétré dans le ballon qu'elle ne remplit jamais tout à fait, on ferme l'orifice avec le doigt de manière à retirer le ballon qu'on pèse de nouveau avec le liquide qu'il contient : soit P' le nouveau poids ; enfin on le remplit entièrement d'eau avec un entonnoir effilé et on refait une 3e pesée ; soit P'' le nouveau poids. P''— P' donne le volume et par conséquent le poids P de l'air

qui était resté dans le ballon. Pour jauger le ballon on le vide, on le dessèche complètement et on le pèse plein d'air ; il est bien entendu qu'on avait au moment de la fermeture du ballon, déterminé la pression atmosphérique et la température du bain ; le coefficient de dilatation de la porcelaine avait été mesuré préalablement.

Au-dessus de 1040° on opère dans des moufles chauffés par un fourneau disposé de façon que la température soit la même partout, on se sert comme combustible de l'huile de houille ou du charbon des cornues à gaz réduit en petits fragments ; un second ballon de porcelaine placé à côté de celui qui sert à déterminer la densité, forme un thermomètre à air permettant d'évaluer la température.

Méthode de M. Troost. — Cette méthode a pour but, en même temps qu'on mesure la densité de vapeur, de s'assurer s'il y a eu dissociation pendant l'expérience ; l'appareil est une modification de celui d'Hoffmann ; nous en donnerons seulement le principe. Supposons que le composé étudié soit susceptible de se dédoubler sous l'influence de la chaleur en eau et anhydride, la vapeur se conduira alors comme un mélange de gaz sec sous la tension f et de vapeur d'eau sous la tension F—f ; s'il n'y a pas eu décomposition, la vapeur se comportera comme un gaz sec dont la tension est F. Si nous introduisons dans la cloche où se trouve déjà la substance réduite en vapeur, un sel hydraté capable de se déshydrater à la température de l'expérience, en eau et en sel anhydre ou moins hydraté dont on connaîtra la tension de dissociation à la température considérée, lorsque le sel arrivera dans une vapeur non décomposée, il se détruira

en partie et l'on verra la colonne mercurielle baisser dans la cloche d'une quantité égale à la tension de dissociation du sel dans les conditions où l'on s'est placé; lorsqu'au contraire, il arrivera dans un mélange du composé et de vapeur d'eau, il se décomposera jusqu'à ce que la somme des tensions de cette vapeur d'eau et de celle qu'il va émettre en se décomposant soit égale à sa tension de dissociation; l'abaissement de la colonne mercurielle sera donc plus faible que la tension de dissociation du sel et la tension de la vapeur d'eau provenant de la décomposition du sel étudié sera justement égale à la différence entre ce nouvel abaissement du mercure et le premier. Pour étudier le chloral, M. Troost employait l'oxalate de potasse qui répond aux conditions requises : 1° de dégager en s'hydratant moins de chaleur que les deux éléments eau et vapeur anhydre dont la combinaison constitue la vapeur étudiée; 2° d'avoir une tension de dissociation fort éloignée de la tension maximum de la vapeur d'eau à cette température.

Dans le cas de composés susceptibles de perdre, non plus de l'eau, mais une autre substance, un alcool, par exemple, on remplacerait l'oxalate de potasse par un autre sel auxiliaire, une combinaison, par exemple, de cet alcool avec le chlorure de calcium. Nous discuterons dans un autre chapitre cette nouvelle méthode et les résultats auxquels elle a conduit son auteur. Résumons brièvement le mode opératoire : introduire dans l'espace vide un poids de substance connu et tel qu'à l'état gazeux, la vapeur acquière une tension bien inférieure à sa tension maximum pour la température de l'expérience; ajouter le sel auxi-

liaire et observer le sommet de la colonne mercurielle : s'il baisse d'une quantité H égale à la tension de dissociation du sel auxiliaire, on en conclut que la vapeur étudiée ne s'est pas dissociée ; si l'abaissement n'est que d'une quantité h, on en conclut que la vapeur étudiée s'est dissociée et a donné la même vapeur que le sel auxiliaire sous une pression égale à $H - h$.

Nous ne ferons que citer les procédés de Mitcherlich, Regnault; ils n'exigent pas de bains de vapeur et la température est mesurée à l'aide d'un thermomètre à gaz soumis à un échauffement identique ; le vase thermométrique et le vase à densité sont en eflet identiques et on les fait tourner autour d'un axe au milieu du moufle chauffé. L'estimation du poids de la matière se fait par un dosage chimique, et lorsqu'on opère à haute température, on peut avec avantage employer la vapeur d'iode comme gaz thermométrique. Nous dirons cependant quelques mots d'un procédé nouveau dû à Von Klobukow.

PROCÉDÉ DE VON KLOBUKOW. — L'appareil employé s'appelle *dilatomètre à densité de vapeur ;* c'est un véritable thermomètre à poids dans lequel on juge du volume de la vapeur par le volume de mercure qu'elle a fait écouler hors de l'appareil en se formant au sein du réservoir thermométrique.

« Le nouveau dilatomètre est formé de deux pièces : 1°
« un réservoir A terminé à sa partie inférieure par un tube
« recourbé à angle droit et muni d'une garniture mé-
« tallique à vis; 2° d'un tube capillaire B muni aussi d'une
« garniture qui se visse sur la précédente et qui peut se re-
« dresser verticalement ou s'incliner d'un angle quelconque

« sur l'horizon. L'orifice de déversement peut aussi se trou-
« ver à un niveau quelconque. Le réservoir A se trouve
« enfermé dans une étuve à vapeur ; le tube B est hors de
« l'étuve, et le mercure qui s'en écoule est recueilli, par
« le moyen d'un tube incliné, dans une éprouvette graduée.
« Des expériences préliminaires ont permis de déterminer
« d'après le volume de mercure écoulé, la position qu'il
« convient de donner au tube B sur un cadran gradué pour
« que le niveau de l'orifice et celui du mercure dans le
« réservoir A soient dans un même plan horizontal.
« Quand cette condition est réalisée la pression dans l'es-
« pace intérieur A ne diffère de la pression barométrique
« que par l'addition de la dépression capillaire correspon-
« dant à la température de l'expérience. Cette dépression ci
« a été mesurée directement par des expériences spéciales
« faites sur l'appareil; elle me paraît cependant être un
« élément d'incertitude sur la méthode qui est obligée de
« faire usage d'une telle correction, dont la valeur attei-
« gnait dans les expériences de l'auteur, une dizaine de
« millimètres.

« Pour avoir la pression de la vapeur en A il faut en-
« core retrancher de la pression totale mesurée la force
« élastique maximum σ de la vapeur de mercure à la tem-
« pérature de l'expérience.

Nous n'entrerons pas dans plus détails pour une méthode qui a été modifiée depuis par son auteur, si non en principe du moins dans la forme de l'appareil.

CHAPITRE III

DENSITÉS DES VAPEURS SATURÉES. NOUVELLES ANALOGIES DES GAZ ET DES VAPEURS.

Les densités de la vapeur d'eau saturée ont été déterminées par Fairbairn et Tate de la manière suivante : Un poids connu d'eau P est placé dans un ballon jaugé qu'on a renversé de façon que l'extrémité du col plonge dans du mercure ; le mercure est placé, ainsi que le ballon, dans un vase hermétiquement fermé avec une quantité d'eau suffisante pour ne pas se vaporiser complètement aux plus hautes températures; le ballon étant placé à l'intérieur de ce vase, il est bien évident qu'en chauffant celui-ci, on portera le ballon à la même température. Supposons celle-ci T telle que la vapeur du ballon ait atteint exactement le point de saturation, les *Tables de Regnault* donnent pour cette température la force élastique F de la vapeur d'eau ; le volume V du ballon est connu on a donc :

$$D = \frac{P \times 760.\ (1 + \alpha T)}{V. \times 1.293 \times F}$$

Quant à la limite de la saturation, voici comment elle est déterminée ; tant que la vapeur du ballon est saturée elle fait équilibre à la pression saturée de l'eau contenue dans l'enveloppe, et le mercure ne monte pas dans le ballon ; dès qu'elle n'est plus saturée, elle se comporte comme

un gaz, son coefficient de dilatation diminue brusquement et sous l'influence de l'excès de pression de la vapeur saturée de l'enveloppe le mercure monte dans le col du ballon ; à cet instant on note la température T.

M. Herwig a étudié la dilatation et la compressibilité des vapeurs non saturées, à température constante, en faisant varier la pression p, il a trouvé que le produit $p\,v$ qui devrait être constant d'après la loi de Mariotte, était variable et devenait d'autant plus petit qu'on s'approchait davantage de la saturation ; à pression constante, en faisant varier la température, il trouva que la loi de Gay-Lussac ne représentait pas la dilatation observée, désignant par v′ le volume occupé à t° par la vapeur saturée, par p' la pression correspondante, on aurait d'après Herwig, pour p et v au voisinage de la saturation :

$$\frac{pv}{p'v'} = 0{,}0595\sqrt{273+t}$$

et toutes les vapeurs s'écarteraient également de la loi de Mariotte à la même température : de plus d'après le même auteur « on obtient pour une vapeur déterminée une den-« sité constante, indépendamment de la température à la-« quelle on observe, pourvu que cette vapeur soit assez « raréfiée pour obéir exactement à la loi de Mariotte. « Ainsi quand cette loi est applicable, la loi de Gay-Lus-« sac l'est aussi (Jamin, *physique*). »

Ainsi, comme nous l'avons déjà dit, les vapeurs s'écartent de plus en plus des lois de Mariotte et de Gay-Lussac à mesure qu'elles s'approchent de leur point de liquéfaction : or ne retrouve-t-on pas la même chose dans les

gaz ? Les gaz liquéfiables ne sont-ils pas ceux qui subissent les plus grands écarts, et cela d'autant plus qu'ils sont plus voisins de leur point de liquéfaction ? Voilà donc une nouvelle raison pour considérer les vapeurs comme des gaz facilement liquéfiables. Poursuivons. La liquéfaction des vapeurs s'obtient soit par refroidissement, soit par augmentation de pression, soit par les deux moyens réunis : or l'acide sulfureux, le cyanogène, l'ammoniaque ont pu être liquéfiés dans un tube en U plongé dans la glace ou un mélange réfrigérant ; le gaz ammoniac a pu être liquéfié par sa propre pression dans les tubes de Faraday, l'acide carbonique dans l'appareil de Thilorier, et par la réunion des deux moyens, pression et refroidissement, Faraday a pu liquéfier tous les gaz connus excepté six qui portèrent jusqu'en ces derniers temps les noms de gaz permanents ; depuis les travaux de Cailletet et Pictet les gaz permanents n'existent plus et, nouvelle analogie, les gaz permanents peuvent être considérés comme les vapeurs de leurs liquides. Disons enfin que les forces élastiques maximum F de tous les liquides étudiés peuvent être représentées exactement par la formule de Biot.

$$\log F = a + b\alpha^t + C\beta^t ;$$

et les expériences de Faraday et de Regnault, qui ont déterminé les forces élastiques maximum des gaz en présence du liquide résultant de leur condensation montrent, que pour les gaz étudiés on a aussi

$$\log F = a + b\alpha^t + C\beta^t .$$

On retrouve quelquefois dans la liquéfaction des vapeurs les mêmes difficultés que pour les gaz et le simple accrois-

sement de la pression ne suffit pas à leur faire prendre l'état liquide. Cagnard-Latour fit en 1822 l'expérience suivante : il prit un tube recourbé à deux branches inégales et fermées renfermant du mercure ; la branche longue et étroite était graduée, contenait de l'air et fonctionnait comme manomètre à air comprimé ; l'autre branche, plus large, graduée également, contenait au-dessus du mercure le liquide qu'on voulait étudier ; cette branche était portée à une certaine température ; le liquide émettait des vapeurs dont la tension était indiquée par l'autre branche. En continuant à chauffer tout le liquide disparut et l'espace primitif qui n'était pas devenu plus de cinq fois plus grand, contenait un fluide homogène, toute démarcation entre le liquide et sa vapeur ayant disparu. L'éther chlorhydrique et l'acide sulfureux liquide donnèrent à Drion des résultats analogues.

Les expériences d'Andrews sont encore plus démonstratives. Ce qui caractérise le passage de l'état gazeux à l'état liquide, c'est une diminution brusque de volume; or Andrews portait de l'acide carbonique à certaines températures et le soumettait à des pressions croissantes ; il a vu que tant que le gaz était à une température inférieure à 31°, pour une pression convenable il y avait diminution de volume manifeste et passage net de l'état gazeux à l'état liquide, mais pour les températures supérieures il ne put observer cette diminution de volume et la masse présentait une apparence qui n'était ni le gaz ni le liquide, mais une sorte d'état intermédiaire, comme l'état pâteux est intermédiaire entre le liquide et le solide. Cette température de 31° est la *température critique* de l'acide

carbonique; pour d'autres gaz le phénomène se produit également. mais à une température différente, c'est-à-dire que l'on peut passer d'une manière insensible du gaz parfait au liquide qui semblent les limites extrêmes d'un même état de la matière. La véritable définition d'une vapeur sera donc la suivante : *Une vapeur est un gaz, considéré à toute température inférieure à son point critique.*

Nous voudrions dans un tel travail éviter tout calcul; nous ne croyons néanmoins, pouvoir nous dispenser de résumer les applications aux vapeurs des principes de la thermo-dynamique. Considérons un kilogramme de mélange de liquide et de vapeur parcourant un cycle de Carnot suivant deux isothermes et deux adiabatiques. L'application à ce cycle du principe de l'équivalence et du principe de Carnot conduit aux équations suivantes :

$$(1) \quad \frac{\lambda}{T} = \frac{1}{E}(v' - v)\frac{df}{dt}$$

$$(2) \quad \frac{d\lambda}{dT} + C - m = \frac{\lambda}{T}$$

Dans lesquelles C est la chaleur spécifique du liquide sous pression constante, f la tension maximum de la vapeur à la température t, λ la chaleur latente de vaporisation, T la température absolue $= 273 + t$; v' et v les volumes de l'unité de poids du corps à l'état gazeux et à l'état liquide, m la chaleur spécifique de la vapeur saturée, c'est-à-dire la quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1 kilogramme de vapeur pour élever sa température de 1° en la maintenant dans un volume tel qu'elle demeure saturée malgré l'élévation de tempéra-

ture. Les formules précédentes permettent de calculer m ; pour la vapeur d'eau cette quantité est négative ; dans les conditions spécifiées, au lieu d'absorption de chaleur il y a dégagement, et si l'on n'enlève pas cet excès de chaleur la vapeur comprimée se trouve surchauffée ; la vapeur d'éther présente le phénomène inverse. La valeur de m étant connue on a pu calculer $V'-V$ et par suite les densités de la vapeur d'eau saturée ; les valeurs calculées concordent avec les expériences de Fairbairn et Tate. Enfin en considérant l'équation (1) on voit que λ ne peut devenir nul que lorsque $V' = V$; la différence entre ces deux quantités va en diminuant à mesure que la température s'élève et quant elle devient nulle, on se trouve à la *température critique*.

Nous ne parlerons pas des vapeurs surchauffées dont on ne connaît les propriétés que très imparfaitement et qui ne nous fournissent aucune application ; ni des déterminations faites par MM. Cailletet et Mathias sur les gaz liquéfiés; mais nous allons rappeler quelques uns des résultats obtenus par M. Pérot dans son travail sur le volume spécifique des vapeurs saturées. L'auteur fait ses expériences en présence d'une quantité finie de liquide ; le poids du centimètre cube de vapeur, et par suite son inverse, le volume spécifique est déterminé en isolant dans une atmosphère de vapeur saturée un certain volume, et mesurant la masse de la vapeur qui s'y trouve contenue ; deux méthodes conduisent à ce résultat. Dans la première on se sert d'un ballon analogue à ceux qu'employait Dumas, et on le place dans une chaudière en fonte munie d'un couvercle boulonné et dans laquelle on peut faire le vide ; à côté du ballon on place

dans la chaudière une ampoule remplie du liquide sur lequel on veut opérer. On fait alors le vide dans la chaudière d'abord avec une machine Carré, ensuite avec la machine pneumatique à mercure ; puis on ferme à la lampe le tube de verre qui établit la communication entre la machine pneumatique et la chaudière ; on porte alors celle-ci à une température connue T ; sous l'influence de la chaleur le liquide se dilate, fait éclater l'ampoule et remplit chaudière et ballon de vapeur saturée, l'excès de liquide restant en dehors du ballon ; il s'agit alors de fermer celui-ci sans ouvrir la chaudière ; pour cela on a enroulé autour de l'extrémité effilée du ballon, un fil de platine à travers lequel peut passer le courant d'une petite machine Gramme ; le fil de platine rougit, fond le verre et la pointe se trouve fermée comme elle le serait au chalumeau. Tout le restant de l'opération se fait comme dans le procédé Dumas pour les vapeurs non saturées.

Monsieur Pérot a employé une seconde méthode dont voici le principe : « Supposons qu'un récipient A soit mis « en communication par un robinet R, avec un réservoir « B contenant du liquide et par un robinet R′ avec une « machine pneumatique ou avec l'atmosphère. L'appareil « étant porté à une certaine température et le vide fait en « A, si l'on ouvre R, R′ étant fermé, de la vapeur pénè- « trera en A qui se remplira de vapeur saturée, grâce à la « présence du liquide qui reste en B ; si l'on ferme R, on « isole un volume connu de vapeur saturée. On aspire « alors par le robinet R′, à l'aide de la machine pneuma- « tique, la vapeur à travers des tubes absorbants, placés

« entre le robinet et la machine. Connaissant le volume « du récipient A et l'augmentation de poids des tubes « absorbants, qui n'est autre que le poids de la vapeur qui « occupait l'espace A, on obtiendra en divisant l'un par « l'autre, le volume spécifique de la vapeur saturée. »

A l'aide de la formule (1) que nous avons indiquée plus haut, Monsieur Pérot a calculé avec différents liquides l'équivalent mécanique de la chaleur : la moyenne de ses résultats est comprise entre 424 et 425.

CHAPITRE IV

VARIATIONS DES DENSITÉS DE VAPEUR

Les écarts que nous avons signalés, dans les lois de Mariotte et de Gay-Lussac doivent nous faire prévoir des variations dans les valeurs de la densité des vapeurs ; c'est ce qui existe en effet, ces variations ont été le sujet de nombreux travaux; nous ne saurions les rappeler tous et faire l'histoire de tous les composés étudiés, nous ne nous occuperons que des principaux.

EXPÉRIENCES DE BINEAU. CAHOURS. REGNAULT. — Nous avons vu que la valeur de la densité d'une vapeur était

$$D = \frac{P \times 760.(1 + \alpha t)}{V \times 1.293 \times H};$$

à la température t' et la pression H' on aurait :

$$D' = \frac{P \times 760 (1 + \alpha t')}{V \times 1.293 \times H'}$$

et pour que D = D' il faudrait que l'on eût :

$$\frac{1 + \alpha t}{VH} = \frac{1 + \alpha t'}{V'H'}$$

C'est-à-dire que les lois de Mariotte et de Gay-Lussac fussent rigoureuses. L'on peut dans les expériences faire varier seulement la température ou la pression; Bineau ne *faisait varier que la seconde* et il trouva pour l'acide for-

mique, que, *la pression croissant peu à peu jusqu'à atteindre la tension maximum, pour une même température la densité augmente très rapidement ;* ce résultat ne doit pas nous surprendre; il est conforme aux variations de la loi de Mariotte, la compressibilité des gaz augmentant avec la pression.

M. Cahours, *laissant la pression constante,* fit *varier la température;* il vit, pour l'acide acétique par exemple, que la densité de vapeur qui était égale à 3,194 à 124° n'était plus que 2,082 à 336°; la *densité de vapeur diminue donc à mesure que la température s'élève.* Si l'on fait varier à la fois la température et la pression, on verra la densité augmenter lorsqu'on augmentera la pression et qu'on abaissera la température, c'est-à-dire *à mesure qu'on approchera du point de liquéfaction.* C'est ce que confirment les expériences de Regnault sur la vapeur d'eau. Ces premières constatations ont conduit à distinguer les *densités réelles*, c'est-à-dire variables, et fonctions de p et de t, et les *densités limites,* que l'on trouverait si p et t étaient tels que la vapeur se comportât comme un gaz parfait.

Densité de vapeur du soufre et de l'ozone. — M. Troost a trouvé pour la densité de vapeur du soufre 6,6 à 440°, et ce chiffre ne subissait que de faibles variations avec des changements de pression; mais à 1040° elle fut trouvée égale à 2,2, ce qui tient à ce qu'il y a eu dissociation, la molécule qui était S^2 à 440 est devenue S^6 à 1000°. Le soufre se comporte donc comme l'ozone dont la densité est 1 1/2 fois celle de l'oxygène qui se transforme en oxygène à mesure que la température s'élève davantage, mais qui, dans certaines limites de tem-

pérature, reste indépendante de la température et de la pression du mélange d'oxygène et d'ozone sur lequel on opère, comme l'a montré M. Soret.

Densité de vapeur des composés ammoniacaux. — Le chlorhydrate d'ammoniaque présente également une variation dans sa densité de vapeur, variation attribuée par les uns, Hermann, Kopp, Cannizzaro, Kékulé, à une dissociation que n'admettent point Sainte-Claire Deville et Troost. Le problème est évidemment difficile à résoudre. « Comment prouver, dit Wurtz, que la vapeur de perchlo- « rure de phosphore constitue à 300° un mélange de « chlore et de protochlorure ? Absorbera-t-on le chlore par « quelque corps avec lequel il puisse se combiner ? Mais « alors on fait intervenir l'affinité de celui-ci, et, quelque « faible qu'elle soit, on peut croire qu'elle joue un rôle « actif dans la décomposition du perchlorure de phos- « phore. Ainsi que M. Bunsen l'a fait remarquer, la ques- « tion de savoir si deux gaz existent à l'état de mélange « ou de combinaison, ne peut être résolue qu'en soumet- « tant ces gaz à des épreuves physiques. Ainsi, qu'on les « fasse passer par diffusion dans un autre gaz, dans l'hy- « drogène par exemple, s'ils sont combinés ils passeront « dans les proportions où ils existent dans la combinai- « son ; s'ils sont mélangés ils passeront comme si chacun « était seul, dans le rapport inverse des racines carrées de « leurs densités. »

M. Pébal a essayé de faire diffuser dans l'hydrogène la vapeur du sel ammoniac ; le gaz ammoniac, moins dense que le chlorhydrate passe en plus grande

quantité. D'après Sainte-Claire Deville, s'il y a dissociation complète de chlorhydrate à 350°, on ne doit avoir aucun indice de combinaison et par conséquent pas d'élévation de température en faisant arriver du sel ammoniac et de l'acide chlorhydrique dans une enceinte préalablement portée à 350° par la vapeur de mercure : or Sainte-Claire Deville observa justement alors un dégagement de chaleur subit qui fait passer la température de 350° à 395°. Pour répondre aux objections que lui firent Wanklyn et Robinson, Deville porta les gaz à 360° avant qu'ils n'arrivassent au contact ; l'élévation de température fut manifeste au moment de ce contact. Wurtz se demande alors si le dégagement de chaleur est toujours un indice d'action chimique : il y a toujours élévation de température quand on ajoute de l'eau à un acide sulfurique déjà étendu ; y aurait-il donc une infinité de combinaisons de l'acide sulfurique et de l'eau. Il peut y avoir, d'après Favre, une attraction des molécules différente de l'affinité et capable de dégager de la chaleur.

« La combinaison chimique réduite à son expression la « plus simple, dit M. Berthelot, consiste dans le phéno- « mène suivant ; deux molécules A et B sont mises en « présence ; si elles sont douées d'affinité l'une pour l'au- « tre, elles se rapprochent, elles se réunissent et il en ré- « sulte une molécule AB.

« En même temps les mouvements propres de transla- « tion, de vibration, de rotation, etc., qui animaient cha- « cune des molécules A et B, se transforment et donnent « lieu aux nouveaux mouvements qui animent désormais « la molécule composée A B. Les pertes de force vive,

« qui ont lieu par suite de cette transformation, devien-« nent l'origine de certains dégagements de chaleur, d'élec-« tricité, etc. Quand la combinaison est accomplie, le « composé résultant exerce sur les autres corps des actions « souvent différentes de celles qu'exerçaient les éléments « pris isolément.

« *Or la plupart de ces phénomènes peuvent être observés tou-« tes les fois que deux molécules sont en présence, et alors « même qu'elles n'entrent pas en combinaison.* Par exemple, si « l'on introduit du platine en mousse dans du gaz oxy-« gène, le platine condense ce gaz à sa surface ; de même « il condense l'hydrogène, c'est-à-dire qu'il en rapproche « les molécules. Chacun de ces effets est accompagné « d'un certain dégagement de chaleur. Cependant le pla-« tine ne se combine ainsi ni à l'oxygène ni à l'hydro-« gène.

« On peut dire, d'une manière plus générale que deux « corps mis en contact et intimement mélangés, dégagent « fréquemment de la chaleur, par suite des attractions ré-« ciproques qui tendent à rapprocher leurs particules, et « des destructions où plutôt des transformations de mou-« vements qui ont lieu par le fait de ce rapprochement. « Il suffit d'imbiber une poudre avec un liquide dans lequel « elle est insoluble, pour voir s'élever la température du « système.

« Voilà donc des faits, qui prouvent l'existence de cer-« taines actions réciproques, exercées entre deux corps « mis en contact, analogues à celles qui résultent de la « combinaison véritable, et qui se développent cependant « lorsque les deux corps n'entrent pas en combinaison. »

Monsieur Lieben dit d'ailleurs très bien à propos de l'expérience de Deville, qu'il peut y avoir combinaison partielle sans que cette combinaison soit le phénomène dominant ; et Marignac fait remarquer que Deville trouve à 360°, comme densité de vapeur 14.64 par rapport à l'hydrogène au lieu de 13,375 correspondant à une condensation en 4 volumes, ou de 26,75 pour une condensation en deux volumes : on pourrait donc conclure de ces chiffres qu'à 360°, 16 pour 100 de sel ammoniac sont volatilisés et correspondent à 2 volumes, tandis que 84 sont dissociés et occupent 4 volumes ; les 16 pour 100 de sel ammoniac formé suffiraient à expliquer le dégagement de chaleur. Il y a donc lieu d'admettre qu'il se produit une dissociation momentanée qui peut passer inaperçue et qu'on a beaucoup de peine à mettre en évidence d'une façon directe.

Mais que l'on considère les ammoniaques composés et l'on pourra en déduire des preuves indirectes. Soit le chlorhydrate d'aniline. Messieurs Deville et Troost ont trouvé pour sa densité de vapeur 2,19 à 350 alors que s'il n'y avait pas dissociation, ils auraient dû obtenir 4,38. Wurtz a démontré directement qu'au delà de 250 le chlorhydrate d'aniline n'existe plus à l'état de combinaison. A de basses températures, l'acide chorhydrique arrivant en contact de l'aniline dégage de notables quantités de chaleur ; au delà de 250°, il n'y a plus de phénomène thermique.

Densités de vapeur des composés phosphorés. — Le perbromure de phosphore se volatilise sans fondre, mais se

dédouble très facilement en brome et tribromure; et si l'on maintient du perbromure à 100° dans un courant d'acide carbonique, tout le brome est entraîné et il ne reste bientôt plus que du tribromure dans le récipient. Le perchlorure de phospore se comporte d'une manière analogue et Cahours a trouvé pour sa densité, à 190°,72 par rapport à l'hydrogène ce qui correspond à 3 volumes et, à 300°, une valeur constante de 52,7 correspondant à 2 volumes, la théorie indiquerait pour 2 volumes 104,25, et pour 4 volumes 52,125. Ce chimiste en conclut que le chlore et le trichlorure de phosphore se sont unis sans condensation : on sait d'ailleurs que le sulfochlorure PCl^3S et l'oxychlorure PCl^3O correspondent également à 2 volumes. Mais en réalité il y a eu dissociation du perchlorure et pour le démontrer Wurtz, pensant que celle-ci serait retardée par la présence en excès d'un des produits de la dissociation, reprit la densité du perchlorure de phosphore en faisant diffuser sa vapeur dans la vapeur de trichlorure. « Dans un ballon taré Wurtz introduit du perchlorure avec « un grand excès de trichlorure et chauffé à 170° dans « un bain de paraffine. Du poids du ballon refroidi et « de l'analyse du produit condensé, on déduit, après jau- « geage du ballon, la densité de vapeur du perchlorure. « Les nombres obtenus se rapprochent singulièrement du « nombre théorique 104,25 correspondant à 2 volumes » (Cazeneuve). L'anomalie n'était donc qu'apparente ; d'ailleurs la teinte de plus en plus verdâtre que prenait le perchlorure à mesure que la température s'élevait était un indice certain de la mise en liberté du chlore ; avec le bromo-chlorure PCl^3Br^2 on observerait une coloration

rouge. On peut d'ailleurs dans la détermination de la densité de vapeur du perchlorure de phosphore remplacer le trichlorure par le chlore, comme l'a fait Wurtz. Ce procédé de diffusion a été indiqué par Mélikoff qui l'avait appliqué au trichlorure d'iode dont il prenait la densité en le diffusant dans du proto-chlorure.

MM. Troost et Hautefeuille ont fait à cette méthode et à ces expériences un certain nombre d'objections, parfaitement fondées d'ailleurs au point de vue physique. La force élastique de la vapeur de protochlorure, disent-ils, n'a pu être calculée qu'avec une approximation très contestable ; le coefficient de dilatation de cette vapeur, n'est pas constant et égal à celui de l'air, il ne subit pas une compressibilité identique à celle de l'air, et les causes d'erreur, agissant toutes dans le même sens élèveront forcément la valeur du nombre que l'expérience donne pour la densité de vapeur cherchée ; ils appuient leurs objections d'expériences faites sur le chlorure de carbone, de silicium, de phosphore, et ajoutent : « les variations de la densité « d'une même vapeur avec la température, pour une pres- « sion donnée, et avec la pression pour une même tem- « pérature, font pressentir quelles difficultés on rencontre « quand on veut calculer la force élastique qu'une vapeur « doit acquérir dans un mélange. La valeur que l'on ob- « tient pour cette force élastique varie en effet avec la « densité que l'on fait entrer dans le calcul.

« Si dans un mélange de deux vapeurs dont le poids, « le volume et la température sont connus, on calcule sé- « parément la force élastique de chaque vapeur en em- « ployant la densité théorique, comme on pourrait se croire

« autorisé à le faire quand on opère sous faible pression « et à une température élevée, on obtient des nombres « dont *la somme est supérieure à la pression totale observée.* » C'est ainsi que cherchant la vapeur du chlorure de silicium par le procédé Gay-Lussac convenablement modifié, en présence de vapeurs de chlorure de carbone ils ont trouvé des nombres s'élevant de 6,27 à 6,88 et de 7,45 à 8,20 alors que la méthode directe en l'absence de toute vapeur étrangère donnerait de 5,94 à 6. Pour le perchlorure de phosphore mélangé au protochlorure de façon que sa vapeur possédât dans le mélange une pression de 423 millimètres, ils ont obtenu 6,68 à 175° et cette température restant sensiblement constante, la densité s'est élevée à 7,74 et même 8,30 quand la pression est descendue à 170 millimètres.

Messieurs Troost et Hautefeuille ont donc montré que la loi *de* Dalton n'était que relative pour les vapeurs même éloignées de leur point de liquéfaction, mais les écarts qu'ils ont constatés sont trop faibles pour infirmer les résultats de la méthode de diffusion, qui, bien qu'approximative, permet de trancher cette question : 2 volumes se combinant à 2 autres volumes font-ils un composé occupant 2 ou 4 volumes ?

Densités de vapeur du chlorhydrate et du bromhydrate d'amylène. — Wurtz vit en 1866 que 2 volumes d'amylène se combinaient à 2 volumes d'acide chlorydrique ou d'acide bromhydrique pour donner naissance à 2 volumes de chlorhydrate ou de bromhydrate d'amylène; si l'on prend la densité de vapeur de ces combinaisons à une température à peine supérieure au point d'ébullition,

on la trouve normale ; mais cette densité diminue à mesure que la température augmente, et devient moitié moindre. Il est naturel de penser que la vraie densité est celle qui a été prise à basse température, et qu'il y a eu dissociation ; du reste pendant le refroidissement l'acide chlorhydrique et l'amylène n'ont pas assez d'affinité pour se recombiner, et l'on trouve une petite quantité d'acide chlorhydrique libre et d'amylène. Pour Sainte-Claire Deville il n'y aurait pas dissociation, et la diminution de densité du bromhydrate d'amylène tiendrait à un coefficient de dilatation variable. Mais Wurtz reprenant une méthode que Deville avait employée pour le chlorhydrate d'ammoniaque, vit qu'en faisant arriver au contact de l'acide bromhydrique et de l'amylène à 130°, l'élévation de température déterminée par la combinaison était de 5° ; à 220° elle n'était que de 0°5 : il n'y a donc pas de combinaison à cette température ; or d'après Wurtz la dissociation du bromhydrate d'amylène aurait lieu à 185° ; l'expérience est donc venue confirmer son opinion.

Densité de vapeur de l'hydrate de chloral. — Monsieur Troost étudiant la densité de vapeur de l'hydrate de chloral conclut que deux volumes de chloral anhydre se combinent à deux volumes de vapeur d'eau sans condensation et donnent quatre volumes d'hydrate. Dumas avait trouvé en 1834, une densité de 2,76 et conclu qu'il n'y avait pas de condensation ; Naumann trouva 2,82 à 78° et à 100° et admit qu'il y avait dissociation, à la température de l'expérience, en deux volumes de vapeur d'eau et deux volumes de chloral anhydre. C'est alors que M. Troost employa un corps auxiliaire dissociable, l'oxalate neutre

de potassium, suivant une méthode que nous avons précédemment décrite; il trouva que le sel auxiliaire se dissociait en présence du chloral, qu'en conséquence celui-ci ne se dissociait pas. Wurtz fit remarquer que dans les conditions où s'était placé M. Troost il suffit d'introduire dans l'appareil avec 1 centigramme d'oxalate neutre de potassium, 1 milligramme d'eau hygroscopique pour déprimer notablement la colonne mercurielle; et faisant deux expériences comparatives, la colonne de mercure fut déprimée d'une manière insignifiante et de la même façon dans les deux appareils : dans une des expériences il opérait sur la vapeur de chlorhydrate, dans l'autre sur un mélange d'air et de vapeur d'eau ; les appareils étaient identiques ainsi que les températures et les pressions et les mélanges tels que la tension de la vapeur d'eau y fût légèrement supérieure à la tension de dissociation de l'oxalate neutre de potassium.

Wurtz opéra encore d'une autre manière ; il fit trois expériences simultanées à la même température, avec les mélanges suivants :

1° hydrate de chloral avec 1 gramme d'oxalate.

2° air sec et vapeur d'eau —

3° air sec —

Dans les 3 cas on s'arrangeait de manière à avoir la même tension de 364 millimètres avant l'introduction de l'oxalate, et tandis que dans les deux premiers cas il y a eu une dépression de 5 à 6 millimètres au bout de 3 heures, la dépression a été de 80 millimètres dans le troisième où l'oxalate a pu se dissocier librement. Il n'y a donc pas de dissociation de l'oxalate neutre de potassium en pré-

sence de la vapeur de chloral hydraté ; c'est donc celui-ci qui se dissocie, sa densité est deux fois trop faible et il est formé par 2 volumes de chloral anhydre combinés à 2 volumes de vapeur d'eau, le tout contracté 2 volumes.

M. Berthelot, mesurant les quantités de chaleur dégagées par la dissolution dans l'eau, du chloral et de son hydrate, par la réaction des alcalis sur les deux corps et sur le chloral insoluble ; les chaleurs spécifiques du chloral et de son hydrate ; la chaleur de fusion de ce dernier, et les chaleurs de vaporisation de ces deux corps, conclut qu'il y a dégagement de chaleur dans la réaction du chloral gazeux sur l'eau gazeuse, avec formation d'un composé gazeux ; l'hydrate de chloral gazeux existerait donc réellement, d'après M. Berthelot, comme composé distinct d'un simple mélange des deux vapeurs. Mais cela n'exclut évidemment pas l'existence simultanée d'une dissociation.

MM. Moitessier et Engel ont cherché à fixer les tensions de dissociation de l'hydrate de chloral entre 15 et 100° et ont opéré principalement de 60° à 100°. Ils ont énoncé les lois suivantes :

1° La dissociation d'un corps dont les deux composants sont volatils a lieu alors même que l'on met ce corps en présence de l'un des produits de la dissociation, tant que la tension de ce produit ne dépasse pas la tension de dissociation du corps à la température à laquelle on opère.

2° Lorsque la tension de l'un des composants est supérieure à la tension de dissociation des composés, la dissociation n'a plus lieu.

3° Lorsque deux produits gazeux donnent par leur combinaison un composé dissociable, la combinaison n'a lieu que lorsque la somme des tensions des composants est supérieure à la tension de dissociation du composé, quelle que soit d'ailleurs la tension propre à chacun d'eux.

D'après MM. Troost et Hautefeuille, certains corps dissociés à une certaine température peuvent se reformer à une température supérieure, et M. Ditte aurait constaté le fait pour les acides sélénhydrique et tellurhydrique. Ainsi le sesquichlorure de silicium commence à se décomposer vers 350° ; cette décomposition est complète vers 800° en silicium et protochlorure ; mais à 1200° le sesquichlorure reprendrait naissance, et on l'isolera en froidissant brusquement le tube où s'opère la réaction ; en le laissant arriver dans les parties du tube où la température est de 800°, il s'y décompose en donnant du silicium cristallisé. Ce fait ne saurait être révoqué en doute; mais l'interprétation précédente peut-elle être acceptée ? Nous ne le croyons pas. Ce refroidissement brusque, dont on ne parle plus, a certainement pu amener la recombinaison des éléments préalablement dissociés.

Il y a lieu néanmoins de rappeler ici les calculs auxquels M. Le Chatelier a soumis la dissociation du bromhydrate d'amylène et de l'acide carbonique. « A mesure que « la pression s'élève, dit ensuite ce savant, la tempé- « rature de dissociation s'élève, et plus la tempéra- « ture est élevée, plus les variations du coefficient de « dissociation, deviennent lentes. La chaleur latente dimi- « nue de plus en plus en tendant vers zéro, et si l'on pour-

« suivait le calcul jusqu'à la température où elle devient « nulle la tangente à la courbe serait horizontale ; c'est-à- « dire le coefficient de dissociation atteindrait un maxi- « mum qu'il ne pourrait jamais dépasser, quelle que soit la « température, ce maximum serait d'autant plus faible que « la pression sous laquelle on opérerait serait plus forte. « Ce résultat est en désaccord avec une idée assez généra- « lement répandue, qu'à une température assez élevée, la « dissociation de tous les corps deviendrait complète. Il « est évidemment impossible pour l'acide carbonique de « songer à vérifier cette prévision de la théorie ; mais il est « d'autres cas dans lesquels on a déjà reconnu l'exis- « tence du maximum de dissociation. Je citerai les expé- « riences de MM. Troost et Hautefeuille sur la dissocia- « tion du chlorure de silicium, etc... Le maximum doit « correspondre à la température pour laquelle la chaleur « latente de réaction devient nulle. »

DENSITÉ DE VAPEUR DES COMPOSÉS MERCURIAUX. — Sans rappeler ici les travaux d'Odling, d'Erlenmeyer, et Debray nous dirons que les expériences de Marignac permettent de conclure que la volatilisation du calomel s'accompagne de dissociation. L'iodure de mercure se comporte comme le chlorure et la dissociation devient manifeste par la coloration violette provenant de la vapeur d'iode.

DENSITÉS DE VAPEUR DES ANHYDRIDES ARSÉNIEUX ET ANTIMONIEUX ; DU SULFURE DE MERCURE ; DES CHLORURES STANEUX ET ZINCIQUE. — Aux plus hautes températures (570°) les anhydrides arsénieux et antimonieux présentèrent une densité correspondant aux formules As^4o^6 et Sb^4o^6. Pour le chlorure stanneux la densité au-dessus de

600° correspondait à la formule $Sn^2 Cl^4$; quant au chlorure de zinc, à 900° sa vapeur n'attaque pas encore fortement le verre et la porcelaine et possède une densité répondant à la formule $Zn Cl^2$.

DENSITÉS DE VAPEUR DE L'ARSENIC ET DU PHOSPHORE. — Les densités de vapeur de ces deux corps conduisent à des poids moléculaires doubles de ceux qu'on leur attribuerait en se laissant guider par l'analogie avec l'azote. En effet les formules des hydrogènes phosphorés et arséniés ne peuvent être $P^{1/2} H^3$ et $As^{1/2} H^3$; une molécule d'hydrogène phosphoré renferme au moins 1 atome de phosphore et cet atome y affecte une densité moitié moins grande que celle qu'il possède à l'état libre ; on est ainsi conduit à admettre que deux volumes de vapeur de phosphore renferment 4 atomes ; la chaleur ne parvient pas à dissocier le groupement, qui se dissocie au contraire lorsque le phosphore se combine à l'hydrogène.

DENSITÉ DU PERSULFURE DE PHOSPHORE. — La densité théorique de ce composé est 7,67 correspondant à la formule $P^2 S^5$; la densité trouvée dans un bain de plomb a été de 7,63. Il n'y a donc pas de dissociation.

DENSITÉS DE VAPEUR DU CHLORURE D'INDIUM, DU CHLORURE CUIVREUX, DU BROMURE DE CADMIUM. — La densité théorique du chlorure d'Indium pour $In^2 Cl^6$ serait 15,20 ; on a trouvé 7,87 qui correspondait à $In Cl^3$.

Pour le chlorure cuivreux la densité théorique serait 6,86 correspondant à $Cu^2 Cl^2$; on a trouvé 7,05.

Pour le bromure de Cadmium on a trouvé 9,22 à la température de 923° ; la densité théorique pour $Cd Br^2$ serait 9,40.

Densité de vapeur du chlorure de pyrosulfuryle. — D'après M. Ogier la densité de vapeur du chlorure de pyrosulfuryle non dissocié, au-dessus de 200° est bien égale à 3,72 et la formule $S^2O^5Cl^2$ correspondant à 2 volumes ne saurait être admise. M. Konovaloff soutient de son côté que la densité de vapeur donnée par le procédé de V. Meyer est bien 7,43 correspondant à 2 volumes ; il défend cette idée dans un certain nombre de notes. Dans une communication plus récente M. Ogier maintient sa première opinion.

Densités de vapeur du chlore, du brome et de l'iode. — MM. Meyer, en se servant de chlorure de platine qui a laissé dégager tout son chlore, ont obtenu pour ce dernier des nombres qui ne répondaient à la formule Cl^2 qu'au-dessous de 650°; aux températures plus élevées, la densité décroissait très vite et semblait se fixer à 1,63 correspondant à 2/3 Cl^2. Meyer et Zublin d'un côté, Crafts et Meyer de l'autre, opérèrent alors sur les halogènes eux-mêmes. Les résultats de Crafts concordent avec ceux de Meyer et Zublin, et diffèrent de ceux de V. et C. Meyer : le chlore se dilate plus que l'air et sa densité devient de 3 à 4 0/0 plus faible à la température du four Perrot qu'à zéro ; la densité diminue encore si la température s'élève. Même effet pour le brome et la densité qui était de 5,24 à 446° est devenue 4,39 à la température du four Perrot.

Les résultats que Crafts et Meyer ont obtenus pour l'iode sont des plus remarquables: la densité de vapeur qui est de 8,70 à 445° devient 5,23 à 1390°, et il est permis de calculer qu'elle serait 4,35 entre 1600° et 1700°: la molécule serait alors monoatomique et résisterait à une tem

pérature plus haute. Plus la tension est faible et plus est basse la température à laquelle la molécule résiste à l'action de la chaleur : l'accroissement de distance moyenne des molécules favorise donc la dissociation ; les expériences de M. Troost sur la vapeur d'iode même conduisirent d'ailleurs au même résultat. Il est donc permis d'admettre avec Crafts et Meyer (et c'est actuellement l'opinion générale) que les molécules de l'iode se scindent, à une température suffisante, en atomes libres ; ceci force à admettre la possibilité de l'existence à l'état libre d'un radical univalent, et l'iode porté au rouge blanc serait un état allotropique de l'iode chauffé à 400°, ce qui paraît conforme aux variations du spectre ; l'iode qui donne un spectre cannelé serait différent de celui qui donne un spectre de lignes, et le changement de spectre s'effectue précisément à la température à laquelle I^2 se décompose en $I + I$. En effet l'iode aux températures élevées est presque absolument incolore sous une épaisseur de deux centimètres, tandis qu'aux températures moyennes la vapeur d'iode absorbe énergiquement la lumière, et si on la surchauffe, en émet pour son propre compte, et apparaît alors dans un tube de verre comme une barre de fer chauffée au rouge.

Densité de vapeur du chlorure d'aluminium. — MM. Nilson et Petterson ont conclu de leurs recherches que le chlorure d'aluminium répondait à la formule $AlCl^3$ et non à la formule double. Mais la méthode de Meyer dont ils se sont servis ne permettant d'opérer qu'à une température notablement supérieure au point d'ébullition de la matière, peut donner des résultats différents de ceux

qu'on obtient par la méthode de Dumas, si la densité de vapeur est variable avec la tension, comme cela a lieu dans le cas de dissociation. Aussi MM. Friedel et Crafts ont-ils repris la détermination de la densité de vapeur du chlorure d'aluminium; ils sont arrivés aux mêmes résultats que MM. Sainte-Claire Deville et Troost et ont trouvé que jusqu'à 432° la densité expérimentale correspondait à la formule Al^2Cl^6. Les expériences de MM. Louise et Roux conduisent aux mêmes résultats.

Densité de vapeur du perchlorure de fer. — Les déterminations de Sainte-Claire Deville et Troost conduisent à la formule Fe^2Cl^6, celles de Meyer et Grünewald effectuées de 440° à 1300° conduisent leurs auteurs à conclure que le poids moléculaire du chlorure ferrique n'est jamais représenté par la formule de Fe^2Cl^6, mais plutôt par $FeCl^3$, qui ne paraît pas cependant complètement établie, le chlorure ferrique se décomposant à 518° en chlore et chlorure ferreux. M. Friédel a pensé que la dissociation du chlorure ferrique pourrait être combattue par la présence d'un excès de chlore, suivant le principe de Wurtz et a cherché d'abord comment variait la densité du chlore; il a trouvé 2,448 aux températures élevées (440°) et 2,471 à la température de 21°, on a donc entre 21° et 357 pour le chlore un coefficient de dilatation qui est à celui de l'air comme 1,009 est à 1.

On a opéré pour le chlorure ferrique, comme pour le chlorure d'aluminium et les premières expériences ont été faites dans l'azote à la température d'ébullition du soufre; M. Friédel a trouvé, contrairement à Meyer, qu'à 440° le chlorure ferrique se décompose partiellement en chlore et

chlorure ferreux, qui se dépose au fond du vase en cristaux peu colorés, et ceux-ci ne se recombinant pas au chlore libre, le chlore resté libre a été dosé et son volume retranché de celui de l'azote; on a admis pour le calcul de la densité que la dissociation du perchlorure se fait sans changement de volume de la vapeur, le chlorure ferreux n'étant pas volatil à 440° ; MM. Friédel et Crafts ont trouvé

à 433°.	10,75
à 432,7°.	10,07
Densité théorique. .	11,25

M. V. Meyer a fait par sa méthode une série de déterminations de 448° à 1300° et a trouvé des valeurs variant de 10,49 pour 448° à 5,2 pour 1300°, il en conclut le nombre 10, 49 trouvé à la plus basse de ces températures étant dejà inférieur à la densité théorique pour la formule Fe^2Cl^6, que celle-ci n'est bonne à aucune température et qu'il faut prendre $Fe Cl^3$. MM. Friédel et Crafts pensent plutôt que les nombres trouvés par M. Meyer à partir de 750° sont dus à une dissociation complète du perchlorure en chlore et protochlorure avec volatilisation de celui-ci répondant à la formule Fe^2Cl^4, mais ayant peut-être déjà à 1050° une tendance à se dissocier en 2 $Fe Cl^2$, ce qui expliquerait les nombres trop faibles obtenus. MM. Friédel et Crafts en opérant à des températures relativement basses, dans une atmosphère de chlore, telle que celui-ci fût toujours en excès notable par rapport au chlorure ferrique, ont vu que de 321° à 442°, il ne se formait pas le moindre dépôt de protochlorure, et que la densité du perchlorure était sensiblement constante et répondait à la formule Fe^2Cl^6.

Densité de vapeur du perchlorure de gallium. — Ce corps, d'après les déterminations de M. Lecoq de Boisbaudran fond à 75°5 et bout à 215°, 220. La méthode de Dumas employée par ce chimiste, ainsi que par MM. Friédel et Crafts a montré qu'au-dessus de 250°, la moyenne trouvée pour la densité de vapeur était 12,36, alors que la théorie exige 12,2 pour la formule $Ga^2\ Cl^6$, dès 307 il y a une diminution notable de la densité et l'on a trouvé, par la méthode de Meyer ; D = 8,5 pour la température de 357° et D = 6,6 pour 440°. MM. Nilson et Petterson n'ont tenu compte que de ces nombres pour attribuer au corps la formule $Ga\,Cl^3$. Au contraire d'après MM. Friédel et Crafts, la formule moléculaire serait : $Ga^2\,Cl^6$ jusqu'à 273°, mais la vapeur a la plus grande tendance à se dissocier au-dessus de cette température, peut-être en donnant deux molécules de $Ga\ Cl^3$; on remarque d'ailleurs dans le groupe formé par les éléments Al, Ga, In, un accroissement de cette tendance au dédoublement qui correspond à celui des poids atomiques.

Densité de vapeur du tétra-chlorure de tellure. — On sait que le perchlorure de soufre SCl^4 ne peut exister au-dessous de — 21° et que le composé correspondant du sélénium ne peut se volatiliser (à 218°) sans se dédoubler en chlore et en proto-chlorure $S^2\ Cl^2$. Or le perchlorure de tellure, bouillant vers 380° à la pression ordinaire, offre bien une densité correspondant à $Te\ Cl^4$ et cela bien au-dessus même de son point d'ébullition. A 530°, dans la vapeur de pentasulfure, la dissociation a commencé à se manifester, quoique faiblement, la densité est devenue 8,468 au lieu de 9,32, chiffre théorique.

Densité de vapeur de l'acide fluorhydrique. — (*Journal of the chemical Society*, 1888, page 765). — Gore a reconnu qu'en chauffant un volume connu d'hydrogène avec un léger excès de fluorure d'argent, il se formait de l'acide fluorhydrique gazeux dont le volume était approximativement double de celui de l'hydrogène absorbé, quand on le mesurait à 100°, mais bien moindre que celui exigé par la formule HFl quand on le mesurait à des températures plus basses (*Philosophical Transactions*, 1869, page 173).

Mallet a déterminé la densité de l'acide fluorhydrique à 30° 5 (centig.) en pesant la vapeur dans un grand flacon de verre enduit de paraffine à l'intérieur et a obtenu une valeur correspondant au poids moléculaire 39,32 à cette température (*American Chemical Journal*, 1881. T. III, page 189).

Tout en prouvant que l'acide fluorhydrique, à des températures voisines de son point d'ébullition, ne donne pas une densité de vapeur correspondant à la formule HFl, ce résultat ne peut être considéré comme démontrant d'une manière concluante l'existence de la molécule H^2Fl^2; ce changement de densité de vapeur doit être rapproché de celui de l'acide acétique. Thorpe et Hambly, partant de ce point de vue, ont cherché à déterminer si le gaz possède une constitution correspondant à la formule HFl sur toute l'étendue d'une série de températures appréciable, quelle qu'elle soit; ils ont opéré dans un grand appareil de platine, pourvu de robinets d'arrêt de même métal, et à des températures variant de 26° à 88°; l'acide fluorhydri-

que anhydre était préparé au moyen de fluorure acide de potassium ; ils ont obtenu :

à 26°4, poids moléculaire = 51,19
à 88°3, — = 20,58

De 14 expériences effectuées, ces chimistes concluent que le processus de rupture du groupement moléculaire est analogue à celui qu'on observe dans le cas de l'acide acétique.

CHAPITRE V

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES SUR LES VARIATIONS DES DENSITÉS DE VAPEUR

Le rapide aperçu qui précède montre que les vapeurs et les gaz soumis à l'influence des agents physiques ou mécaniques se comportent suivant un mode qui offre une certaine uniformité et autorise la conception d'une constitution physique analogue soumise aux lois d'Avogadro, de Mariotte et de Gay-Lussac. Ces lois sont évidemment relatives, mais elles deviennent de plus en plus rigoureuses à mesure que le gaz s'éloigne de son point de liquéfaction. Sainte-Claire Deville divisait en 3 catégories les corps à densité de vapeur variable :

1° Des corps dont le coefficient de dilatation change en raison d'un état de dimorphisme ; acide acétique par exemple ;

2° Des corps dont le coefficient change en raison d'un changement d'état isomérique;

3° Des corps dont le coefficient change en raison de l'état de dissociation où ils se trouvent.

Si l'on considère les variations de la densité des vapeurs on peut voir qu'elles sont de deux sortes : les unes peu sensibles pour des écarts de température assez considérables, les autres s'écartant notablement de la valeur théo-

rique et pouvant aller rapidement du simple au double. Les premières sont le cas des gaz parfaits, ou des composés présentant une grande stabilité : le soufre par exemple, aux environs de 400° ; elles sont de l'ordre des écarts qu'on observe pour les lois de Mariotte et de Gay-Lussac ; elles sont pour ainsi dire, dues à une cause physique. Les secondes variations sont le cas des composés se dissociant avec facilité : elles sont l'indice de cette dissociation qui n'est que partielle d'abord, mais qui devient bientôt complète ; elles sont dues à ce phénomène chimique. En effet, tous les corps répondent à 2 volumes de vapeur ($O = 16$), ces deux volumes résultant d'une combinaison, soit avec contraction, soit sans contraction ; lorsque deux volumes d'une vapeur se combinent à deux volumes d'une autre, le composé ne peut occuper quatre volumes : il n'en occupe que deux et il y a contraction ; dans les cas où l'on croyait à la formation de 4 volumes, en se fondant sur la densité de vapeur, il a été prouvé que les corps, préalablement combinés, s'étaient dissociés à la température à laquelle on avait pris leur densité de vapeur. Quelques chimistes sont allés plus loin et ont pensé qu'il y avait toujours dissociation, lorsqu'on trouvait une densité anormale, ainsi l'acide acétique ne présente une densité stable qu'au-dessus de 230 où elle est égale à 2,08 répondant à la formule $C^2H^4O^2$ et M. Grimaux se rallie à l'opinion de Wanklyn et Playfair qui admettent que la molécule d'acide acétique à basse température correspond à $C^4H^8O^4$; ce serait de l'acide diacétique. Certains corps simples, l'iode par exemple, se conduisent d'une manière analogue ; les physiciens ont établi qu'au contraire, pour

les gaz parfaits, il y avait entre o et 200 identité des dilatations, des compressibilités et des chaleurs spécifiques, et ils ont étendu les mêmes lois aux gaz formés sans condensation. Mais qu'arriverait-il si ces gaz parfaits se trouvaient portés à des températures beaucoup plus hautes, où les énergies calorifiques modifient si profondément les actions intramoléculaires, aussi bien celles dont le caractère est physique, que celles qui déterminent les phénomènes chimiques.

« Sous l'influence de la chaleur dit M. Gautier, « dans son cours de chimie professé à la Faculté de Méde- « cine, il s'établit entre les molécules, ainsi que nous « l'avons montré, une différence de potentiel, à plus forte « raison cette différence se produit-elle dans l'intérieur de « la molécule entre les parties qui la composent. *En effet « sous l'influence de la rotation de plus en plus vive de la mo- « lécule, les éléments qui la composent et que réunit la force « d'affinité quelle qu'elle soit, tendent à s'éloigner, grâce à leur « inertie qui tend à leur faire suivre à chaque instant la tangente « de la courbe qu'ils parcourent avec une vitesse croissante ; de « là cette variation de potentiel intramoléculaire que l'on peut « se représenter comme une différence d'élasticité qui s'établit « entre les divers membres* de cette molécule de plus en « plus tendus par cette *force disruptive*. Mais il arrive un « moment où la vitesse de rotation est suffisante pour que « la force centrifuge qui en résulte, égale ou dépasse la « force d'attraction des éléments qui composent la molé- « cule ; *chacun d'eux se sépare alors avec la charge d'énergie « qu'il possède à ce moment et redevient alors relativement libre « dans ses mouvements personnels* ». Et plus loin ; l'hydro-

gène, l'oxygène, l'azote à une température infiniment plus élévée ne se décomposent pas, « cependant messieurs Le « Chatelier et Vieille ont établi que la chaleur spécifique « des éléments, même à volume constant, augmente aux « très hautes températures et cela dans des proportions no- « tables. »

Il est possible que le coefficient de dilatation du chlore soit supérieur à celui de l'oxygène ou de l'azote entre 1200° et 1600°, dit Liében, tandis qu'au-dessous de 600° les coefficients des trois gaz seraient les mêmes; les densités varieraient dans un rapport inverse, comme on peut admettre que les molécules de chlore Cl^2 se dissocient à haute température, la densité devenant 1,23 ou la moitié de la densité ordinaire. Or, il se peut que dans un certain intervalle de température la dissociation reste incomplète, de manière que des molécules se décomposent en atomes et que, des atomes isolés qui se rencontrent, se combinent de nouveau pour régénérer les molécules Cl^2. Il pourrait en résulter un équilibre tel que la densité du gaz devient les 2/3 de la densité normale correspondant aux molécules Cl^2 non dissociées.

Les lois de Dulong et Petit, de Mariotte et de Gay-Lussac n'ont été démontrées réellement que pour l'oxygène, l'hydrogène et l'azote, dit M. Berthelot, et si elles cessaient d'être vraies pour certains éléments, la définition des poids moléculaires des éléments et celles de leurs atomes deviendraient de pures conventions. Kundt et Warburgt ont montré que la vitesse du son dans le gaz mercuriel était inconciliable avec ces trois lois et notamment avec celle de Dulong : les chaleurs spécifiques des halogènes surpas-

sent d'un quart celles des autres gaz simples et cela entre « 0° et 200°, c'est-à-dire à une température à laquelle « nulle dissociation n'est admissible. Il en résulte que l'ac-« croissement de l'énergie totale des gaz halogènes avec « la température surpasse celui des autres gaz simples étu-« diés jusqu'ici (azote, oxygène, hydrogène), aussi bien « que l'accroissement de la force vive de translation : ces « deux ordres d'effets semblent corrélatifs ». Mais les expériences de Kundt et Warburg peuvent s'interpréter tout autrement : il résulte de leurs expériences que, conformément aux calculs de Clausius, le rapport des chaleurs spécifiques, C et c est 1,67 pour le mercure dont les molécules sont monoatomiques, tandis qu'il est de 1,4 pour l'hydrogène, l'oxygène dont les molécules sont diatomiques. C'est que pour ces derniers une certaine quantité de chaleur est absorbée lorsqu'ils s'échauffent à volume constant, non pour produire un travail extérieur, le gaz ne se dilatant pas, mais peut produire un certain travail dans l'intérieur de la molécule formée de deux atomes.

Des expériences faites dans ces dernières années ont montré que la chaleur spécifique des gaz simples et composés augmentait dans un rapport notable avec la température. MM. Le Chatelier et Mallard d'un côté, Berthelot et Vieille de l'autre, opérant sur les mélanges gazeux détonants sont arrivés par des méthodes différentes à des résultats à peu près identiques. MM. Mallard et Le Chatelier ont montré que l'azote et l'oxyde de carbone ont sensiblement la même chaleur spécifique à toute température ; et cette presque identité s'étend à l'hydrogène et à l'oxygène. M. Berthelot a montré que la chaleur spécifique à volume

constant des gaz simples H. O. Az ainsi que celle de l'oxyde de carbone était :

6,7 à 2800°
9,3 à 4400°

MM. Mallart et Le Chatelier ont trouvé 6,9 pour 2800°. « On peut interpréter, dit M. Berthelot, ce résultat de « deux manières ; ou bien admettre que la chaleur spéci- « fique des éléments demeure constante jusque vers 1600°, « et qu'elle commence alors à varier proportionnellement « à la température, en vertu d'un travail moléculaire tout « particulier et sur lequel nous reviendrons ; ou bien ad- « mettre que la variation *a lieu à toute température ce qui est « plus probable*. Elle serait si faible de 0° à 200° qu'elle a « échappé aux observateurs ; tout en devenant de plus en « plus marquée vers les hautes températures. »

Regnault a reconnu que les halogènes ont une chaleur spécifique notablement plus forte que les autres gaz simples à la température ordinaire (5,6 au lieu de 4,8 à volume constant) et ces chaleurs spécifiques diffèrent peu de celles des gaz composés formés avec contraction d'un tiers ; vapeur d'eau, acide carbonique, etc. Ce parallélisme se poursuit aux hautes températures et vers 1800° les chaleurs spécifiques du chlore et de l'acide carbonique ont également triplé.

Ainsi la chaleur spécifique moyenne de l'acide carbonique (à volume constant), devient plus que triple de 0° à 4300° et la chaleur élémentaire du même gaz devient quadruple. Les variations sont à peu près les mêmes pour la vapeur d'eau, elles sont dues dans tous les cas à une

désagrégation moléculaire sans décomposition et se produisant en dehors de toute dissociation.

On admet généralement que les gaz parfaits sont formés de molécules résistant à toutes les températures et que les écarts observés pour les chaleurs spécifiques et les densités ont des causes toutes physiques ; pour les gaz composés, les variations de densités sont attribuées sans contestation à des causes chimiques, dissociation, désagrégation moléculaire. Y a-t-il bien lieu d'établir cette distinction et ne peut-on comprendre tous les corps dans une même classe, les gaz simples voyant, comme les gaz composés, le nombre de leurs molécules augmenter avec la température ? Laissons du reste à ce sujet la parole à M. Berthelot.

« Si les gaz simples, tels que l'hydrogène. l'azote, l'oxy- « gène venaient à consommer des quantités de chaleur « inégales, croissant par exemple, pour une même varia- « tion de pression (à volume constant) ou de volume (à « pression constante) ; ces gaz, dis-je, ne pourraient plus « être réputés d'une manière nécessaire conserver un « nombre de molécules invariable avec la température. « Au contraire la variation du nombre de leurs molécules « prendrait une certaine vraisemblance.

« Enfin, il pourra en être de même pour un gaz com- « posé, tel que sa chaleur spécifique croisse avec la tem- « pérature, sans décomposition chimique : cet accroisse- « ment .résultant d'une sorte de désagrégation molécu- « laire qui, d'une part, écarte les éléments constituants de « la molécule composée, en en augmentant les vitesses de « rotation et de vibration ; et, d'autre part, multiplie le

« nombre des molécules, sans en séparer les éléments;
« en réalité, les faits relatifs à l'ozone, gaz simple, au
« gaz hypoazotique, à l'acide acétique gazeux, gaz com-
« posés, fournissent des exemples incontestés de ce
« genre de désagrégation moléculaire, lequel paraît exis-
« ter non seulement pour ces trois gaz, mais même pour
« beaucoup d'autres, d'après l'étude que nous avons
« faite, et que nous allons rappeler, des chaleurs spécifi-
« ques des gaz simples et composés à de très hautes
« températures.

« Comparons, par exemple, les dilatations des gaz sim-
« ples jusque vers 1600°. Les volumes occupés par des
« poids donnés de ces gaz étant supposés les mêmes à
« zéro, ils croîtront pareillement, c'est-à-dire qu'ils seront
« encore égaux entre eux pour le groupe qui comprend
« l'hydrogène, l'oxygène, l'azote; tandis qu'ils tendront
« à devenir une fois et demie aussi grands, pour le groupe
« qui renferme le chlore et ses analogues, d'après M. V.
« Meyer. Il semble donc que le nombre des molécules du
« chlore, réputé égal vers zéro, à celui des molécules de
« l'azote et de l'hydrogène, tende à devenir une fois et
« demie aussi considérable à 1600°, toujours sous le même
« volume.

« Nous avons établi que la chaleur spécifique des gaz
« simples, pris sous la densité qu'ils possèdent dans les
« conditions normales, croît avec la température : lente-
« ment en vérité, mais suivant une progression qui de-
« vient très considérable à une haute température ; de
« façon à tripler, par exemple, vers 4500° pour l'azote,
« l'oxygène, l'hydrogène. Cette variation traduit une désa-

« grégation moléculaire digne du plus haut intérêt. En « effet vers 4500°, pendant chaque intervalle de 1°, la « chaleur consommée par le travail extérieur de dilatation « chaleur réputée répondre sensiblement à l'accroissement « de la force vive de translation des molécules ne serait « plus que la septième partie de la chaleur consommée par « l'accroissement total de l'énergie, tandis qu'elle en repré- « sente les 2/5 vers zéro.

« La fraction d'énergie employée en dilatation serait « donc réduite au tiers de sa valeur initiale, par suite de « l'accroissement progressif des forces vives de rotation et « de vibration, et sans doute aussi à cause de la disloca- « tion des molécules existant vers zéro *en particules plus « simples vers 4500°*. Quoiqu'on puisse penser sur ce der- « nier point, il paraît établi que la fraction d'énergie con- « sommée par la *translation des molécules des gaz simples*, « aussi bien que des gaz composés, diminue sans cesse à « mesure que la température s'élève; peut-être même « tend-elle asymptotiquement vers une certaine limite, « qu'elle ne saurait dépasser. Une même quantité de cha- « leur produit ainsi, à volume constant, un accroissement « de pression de plus en plus petit; à peu près comme « la tension d'un liquide vaporisé dans un espace voisin « de son propre volume tend vers un accroissement asymp- « totique quand la chaleur croît indéfiniment.

« Le chlore donne lieu à des observations toutes pa- « reilles, et la diminution de l'énergie des mouvements « de translation de ce gaz est même plus rapide. A une « température inférieure à 200°, cette fraction d'énergie « ne représente guère que le tiers de l'énergie totale; vers

« 1800° elle est réduite au cinquième. Si nous définis-« sons l'échelle des températures par l'égalité des quanti-« tés de chaleurs absorbées, nous trouverons que le ther-« momètre à air marquant 200°, le thermomètre à chlore « marquera seulement 135°. En outre, la différence croî-« tra avec la température, parce que la chaleur consommée « par la désagrégation moléculaire du chlore croît pareille-« ment.

« Mais cette désagrégation existe aussi pour les autres « éléments. Si nous imaginons deux thermomètres à air, « définis l'un par les dilatations (ou les accroissements de « pression à volume constant), l'autre par les quantités « de chaleur, ces deux thermomètres marcheront d'accord « entre 0° et 200°; mais ils discorderont de plus en plus « aux hautes températures, à tel point que le premier in-« diquant 4500°, le second marquera 8815°,

« Une telle transformation des propriétés connues des « gaz donne à réfléchir. *Au milieu de ces changements inces-« sants et progressifs des gaz réputés simples sous l'influence des « hautes températures, que deviennent nos conventions et nos « hypothèses atomiques sur le nombre des molécules, hypothè-« ses construites seulement d'après les données observées au « voisinage de la température ordinaire ? La constitution des « particules dernières de nos corps élémentaires pourra-t-elle « désormais être ainsi simplifiée arbitrairement ? En fait, « l'étude approfondie des chaleurs spécifiques, invoquées naguère « à l'appui de ces hypothèses, cette étude, dis-je, tend à établir « que la chaleur, qui dissocie les molécules composées en leurs « éléments, s'exerce pareillement pour désagréger les groupements*

« *sans doute bien complexes, des particules qui constituent les*
« *matières mêmes appelées jusqu'ici élémentaires.* »

Nous avons tenu à faire cette citation et rappeler ces conceptions aussi remarquables par leur logique que par le nom de leur auteur ; et nous croyons que cette digression sur le terrain des chaleurs spécifiques, au premier abord étrangères à notre sujet, montrera le lien qui unit les sciences physiques et chimiques, la nécessité d'expériences expliquant des écarts que l'on a considérés jusqu'ici comme des anomalies, et qui sont peut-être soumis à une loi que nous ignorons ; l'état incomplet de nos connaissances sur la constitution de la matière elle-même et des particules ultimes qui la composent, sujet sur lequel les résultats de M. Berthelot attirent la plus vive attention et sont appelés à jeter un jour nouveau.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

Annalen der chemie und Pharmacie. —*T. CV, page 390 et tome CVI, page 143.*

Annales de Poggendorff. — *Tome CXXXVII.*

Berichte der Deutschen Chemischen gesellschaft. — *Tome IX, page 1216 — Tome X, page 962 — Tome XXI, page 687*

Baudrimont (Ernest)— *Comptes-rendus, t. LIII, pages 404 et 1861.*

Berthelot. — *Annales, 1885, 4e volume, page 59.*

Bineau. — *Annales (3) XVI, 226. Comptes-rendus XVIII-XXII. XXIX.*

Bulletins de la société chimique. — *t. XXXIII, pages 501 et 550. — t. XXXIV, page 2.*

Cahours. — *Comptes-rendus, LVI, LXIII-XIX. XX. XXI, page 625.*

Clausius. — *Comptes-rendus LII, page 706.*

Debray. — *Comptes-rendus LXVI, page 1339.*

Dumas. — *Annales de Physique et Chimie. 2e série, Tome LVI, page 132.*

Deutsche chemischen gesellschaft. — *Tome XII, pages 609-112-1195.*

Fairbairn et Tate. — *Philosophical Magazine (4). XXI. 230.*

Friedel. — *Comptes-rendus. — T. CVI, page 1764. — Tome CVII.*

Gautier (Armand). — *Cours de Chimie.*

amin et Bouty. — *Cours de Physique.*

JKonovaloff. — *Comptes-rendus, 1882.*

Kundt et Warburg. — *D. Ch. G. 1875. — Pgg. Ann. T. CLVII. page 353.*

Le Chatelier. — *Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques. — Annales des Mines, 1881.*

Lieben. — *Comptes-rendus. — t. 89, page 353.*

Liebigs. — Annalen, *supp. page 10. — T. CXIII, page 172. — Tome CXXVII, page 81. — T. CXXX, page 269.*

Mathias et Cailletet. — *Journal de Physique. 1885.*

Melikoff. – *Deutsche Chemischen gesellschaft. — T. VIII, page 490.*

Michaelis. — *D. Ch. G. t. XX, page 1780.*

Mitcherlich. — *Annales* (2) *L. 170.*

Moitessier et Engel. — *Comptes-rendus. Année 1879, page 863.*

Moniteur Quesneville. — *Journal of the Chemical Society* (*1888*). — *Philosophical transactions* (*1869*). — *American Chemical Journal 1881.*

Naumann. — *Berichte, t. XII. page 738. — D. Ch. G. T. IX, page 822.*

Nilson et Petterson. — *Zeischrift für physikalische Chemie. T. , page 459.*

Ogier. — *Comptes-rendus, 1882-1883.*

Patein. — *Physique Médicale.*

Pébal. — *Annales* (*3*) *LXVII. 93.*

Pérot. — *Annales de Physique et Chimie. 6e série XIII*

Régnault. — *Annales* (*3*)-*LXII-LXIII.*

Sainte-Claire Deville. — *Comptes-rendus LX-LXII-LXXXIV-LIX.*

Salet. — *Association française. — Congrès de Nantes 1875.*

Troost. — *Comptes rendus T. LXXXIV, page 708. T. LXXXV T. LXXXIV — T. LXXXVI.*

Troost et Hautefeuille. — *Comptes-rendus, LXXXIII. 220 333-973-975*

Van Klobukow. — *Journal de physique 1885.*

Wanklyn et Robinson — *Comptes-rendus LVI-547-1237.*

Wiedemann et Schultze. — *Ann. der Physik. und der chemie. Nouvelle série. VI. 293.*

Wurtz. — *Comptes-rendus LX. LXII LXV LXVI LXXXIV LXXXV LXXXVI.*

Zeitschrift für Phyrikalische Chemie *T. 1, page. 480.*

Zeitschrift für analytische Chemie *T. VII, page 82.*

Imprimerie des Écoles, Henri Jouve, 23, rue Racine. Paris